Die

Einwirkung der Molybdänsäure

auf die

Phosphate des Kaliums und Natriums.

Ein Beitrag zur Kenntnis

der sogenannten

phosphormolybdänsauren Salze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu vertheidigen

am 10. Dezember 1892

von

G. Wirtz

aus Mülheim a/Rh.

Opponenten:

Wilh. Müller, cand. phil.

Ernst Menne, cand. phil.

Herm. Müller, cand. med.

Berlin 1892.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45-46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0081

Geschichtlicher Teil.

Die ersten Angaben über Verbindungen, welche Phosphorsäure und Molybdänsäure mit einander eingehen, finden sich bei Berzelius[1]). Er fand zuerst, dass beim Eintragen von noch feuchter Molybdänsäure in Phosphorsäure diese sofort eine citronengelbe Farbe annimmt und dass jene sich beim Erwärmen vollständig löst. Beim Verdunsten hinterlässt die farblose Lösung eine zähe Masse, die keine Zeichen von Krystallisation zeigt. Wird Molybdänsäure dagegen im Ueberschuss mit Phosphorsäure digeriert, so wird die letztere in Form einer citronengelben, in Wasser unlöslichen Verbindung ausgefällt.

Gmelin[2]) berichtet über die Ergebnisse ähnlicher Versuche wie folgt[3]):

»Fügt man zu einer concentrierten Lösung des molybdänsauren Ammoniaks zuerst sehr wenig Phosphorsäure, hierauf grössere Mengen von Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure, oder zuerst eine dieser Säuren und hierauf wenig Phosphorsäure, so fällt um so schneller, je concentrierter die Flüssigkeit, ein citronengelbes Krystallpulver nieder. Dasselbe hält neben der Molybdänsäure etwas Ammoniak, aber keine oder nur höchst wenig Phosphorsäure. Es bildet mit Kali unter Ammoniakentwickelung eine farblose Lösung, aus welcher es selbst nach längerem Kochen durch Salzsäure wieder gefällt wird. Wird aber diese Lösung in Kali zur Trockne abgedampft und der Rückstand in Wasser gelöst, so bewirkt Salzsäure blos noch eine gelbe Färbung, aber Salzsäure nebst Salmiak giebt wieder gelbes Pulver. Das gelbe Pulver giebt mit erhitztem Vitriolöl eine farblose Lösung, die durch Wasser nicht fällbar ist. Es löst sich nicht merklich in kaltem Wasser, verdünnter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, höchst wenig ohne Farbe in kochendem Wasser.«

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie 1845, Bd. III, S. 1044.
[2]) Handbuch der Chemie von L. Gmelin, Heidelberg 1844, Bd. II, S. 501.
[3]) Ibid. S. 511.

Nach H. Rose[1]) bildet sich das Gmelin'sche Salz stets wo Molybdänsäure, Ammoniak und nicht überschüssige Orthophosphorsäure in saurer, am besten salpetersaurer Lösung zusammentreffen, und scheidet sich als gelbes Pulver aus der farblos werdenden Flüssigkeit aus. Pyro- und Metaphosphate geben den Niederschlag nicht.

Das Ammoniaksalz wurde sodann von Svanberg[2]) und Struve zuerst analysiert. [Die Analysenresultate werden in einer später folgenden Tabelle zusammengestellt.] Sie entdeckten ferner seine Löslichkeit in Ammoniak und fanden, dass aus dieser Lösung durch Zusatz einer Säure wieder ein gelber Körper abgeschieden werde, hielten jedoch, ebenso wie Gmelin, den Gehalt an Phosphorsäure für unwesentlich. Von ihnen wird die Molybdänsäure als das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure angegeben.

Sonnenschein[2]) berichtigte bald nachher die Ansichten dieser Chemiker, indem er nachwies, dass die Phosphorsäure in den erwähnten Salzen ein wesentlicher Bestandteil und keine zufällige Beimengung sei. Er empfahl das Ammoniaksalz zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure.

Seligsohn[3]) wiederholte im Jahre 1856 die von Sonnenschein angestellten Versuche. Seine Analysen des Ammoniaksalzes gaben annähernd die von Sonnenschein gefundenen Resultate.

Später veröffentlichte Analysen von Stutzinger[4]), Spiess[5]), Eggertz[6]) und Sopp weichen, wie die später folgende Zusammenstellung zeigt, nicht unwesentlich von einander und von den vorhergehenden ab.

Nach Debray[7]), der die Verbindung aus freier Phosphormolybdänsäure (Bereitung siehe später) und Ammonsalzen in stark saurer Lösung erhielt, hat sie die Zusammensetzung:

$$3\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 20\,MoO_3,\ 3\,H_2O.$$

Rammelsberg[8]) stellte das Ammoniaksalz durch Erhitzen eines Gemenges einer mit Salpetersäure versetzten Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak und reiner Phosphorsäure her und giebt ihm die Zusammensetzung:

$$3\,Am_2O,\ P_2O_5,\ 22\,MoO_3,\ 12\,aq,$$

---

[1]) Poggend. Annalen 76, 26.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 53, 339.
[3]) Ibid. 67, 470.
[4]) Vierteljahresber. für prakt. Pharm. 4, 549.
[5]) Ibid. 9, 257.
[6]) Journ. für prakt. Chem. 79, 496.
[7]) Compt. rend. 66, 704.
[8]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. X, 1876.

während nach Finkener[1]) die gelben Niederschläge, welche in Lösungen abgeschieden werden, die wechselnde Mengen von Phosphorsäure, Molybdänsäure, Ammon und Salpetersäure enthalten, gleichgültig, ob sie deutlich krystallinisch, so dass sie unter dem Mikroskop einzelne Krystalle erkennen lassen, oder so fein, dass sie amorph erscheinen, sind stets auf 1 Mol. Phosphorsäure 24 Mol. Molybdänsäure enthalten; jedoch variieren sie, und zwar in weiten Grenzen, im Gehalt an Ammon und Wasser. Auch eine Fällung bei erhöhter Temperatur ändert daran nichts.

Gibbs[2]) gewinnt das Ammoniumsalz durch Mischen von Lösungen von Ammoniummolybdat und Phosphat, indem er Salpetersäure im Ueberschuss hinzufügt und kocht, worauf es sich beim Erkalten absetzt. Seine Analysen weichen von denen Finkener's ab und führen ihn zu der Annahme, dass es Reihen von Phosphormolybdaten giebt, in denen die Verhältnisse:

$$P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 20,\ 1 : 22, \text{ oder } 1 : 24$$

existieren; so beschreibt er Verbindungen, die sämmtlich auf gleichem Wege entstanden sind und die Zusammensetzung:

I. $24\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,(NH_4)_2O + 24\,MoO_3,\ P_2O_5,$
$2\,(NH_4)_2O,\ H_2O + 16$ aq,

II. $22\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,(NH_4)_2O + 9$ aq und

III. $60\,MoO_3,\ 3\,P_2O_5,\ 8\,(NH_4)_2O,\ H_2O + 11$ aq

haben.

Schliesslich hat in neuester Zeit Hundeshagen[3]) in einer Arbeit: »Analytische Studien über die Phosphordodekamolybdänsäure, die Bedingungen ihrer Bildung und ihrer Abscheidung als Ammoniumsalz« die Ansicht ausgesprochen, dass je nach der bei der Fällung verwendeten Säure die Zusammensetzung der Verbindung:

$12\,MoO_3,\ PO_4(NH_4)_3,\ 2\,NO_3H,\ H_2O$ oder
$12\,MoO_3,\ PO_4(NH_4)_3,\ 2\,HCl,\ H_2O$ sei.

Naturgemäss hatte sich das Interesse der Chemiker auch bald den dem Ammoniumsalz entsprechenden Verbindungen bez. den Umsetzungsprodukten zugewendet. Schon Seligsohn[4]) stellte durch Umsetzung seines Ammoniumsalzes mit den Acetaten von Natrium,

---

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. XI, 1638.
[2]) Americ. Chemic. Journal III, 317.
[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1889, S. 140.
[4]) Loc. cit.

Uebersicht
über die Zusammensetzung der Ammoniumsalze.

Von Gmelin entdeckt
Nach Swanberg und Struve = fünffach molybdänsaures Ammon. } die P_2O_5 ist unwesentlich
Nach Sonnenschein ist die Phosphorsäure wesentlich.

	MoO_3	P_2O_5	NH_3	H_2O		
Sonnenschein . .	86.70	3.20		11.23		
	86.11	2.93		10.91	bei 120° getrocknet	
	85.42	3.12		11.40		
Seligsohn	90.74	3.14	3.57	2.55	bei 100° getrocknet	
Stutzinger	92.70	3.82	3.48			
Spiess	92.10	4.13	3.77			
Eggertz	91.28	3.74	3.31	1.32		
Sopp	86.0	3.2	5.9	4.9		
Debray berechnet für	$20MoO_3$	P_2O_5	$3(NH_4)_2O$		$3H_2O$	
	89.11	4.39	4.83	1.67		
	Belege fehlen					
Rammelsberg gef. .	86.70	3.91			5.63	luft-trocken
	86.21	3.88	4.25		5.91	
	86.68	3.92			5.77	
aufgestellte Formel .	$22MoO_3$	P_2O_5	$3(NH_4)_2O$		12 aq	
berechnet	86.04	3.86	4.24		5.86	
Finkener	das Verhältnis von $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 24$; der Gehalt von NH_3 und H_2O variiert in weiten Grenzen.					
Gibbs	$48MoO_3$	$2P_2O_5$	$5(NH_4)_2O$		17 aq	
berechnet	89.05	3.66	3.35		3.94	
gefunden im Mittel	89.00	3.75	3.39		3.86	
	$22MoO_3$	P_2O_5	$3(NH_4)_2O$		9 aq	
			8.77			
berechnet	87.23	3.91	4.29		4.48	
	87.21	3.86	8.93			
	$60MoO_3$	$3P_2O_5$	$8(NH_4)_2O$		12 aq	
berechnet	89.09	4.39	4.29		2.23	
gefunden	89.21	4.25	4.12		2.54	
Hundeshagen . .	$24MoO_3$	P_2O_5	$3(NH_4)_2O$	$4HNO_3$		$2H_2O$
oder	$24MoO_3$	P_2O_5	$3(NH_4)_2O$	$4HCl$		$2H_2O$

Kalium, Barium und Blei weisse Niederschläge von folgender Zusammensetzung her:

$$6\,(NH_4)_2O,\ 15\,K_2O,\ 2\,P_2O_5,\ 60\,MoO_3 + 12\,H_2O$$
$$6\,(NH_4)_2O,\ 15\,K_2O,\ 2\,P_2O_5,\ 60\,MoO_3 + 18\,H_2O$$
$$3\,(NH_4)_2O,\ 30\,BaO,\ P_2O_5,\ 30\,MoO_3,$$

nachdem bereits früher Svanberg und Struve[1]) durch Auflösen ihres gelben Ammoniumsalzes in Ammoniak und Zusatz von Chlorbarium einen weissen, bei Säurezusatz gelb werdenden Niederschlag, ohne eine Formel für denselben aufzustellen, erhalten hatten, der jedoch in der Zusammensetzung gut mit dem von Seligsohn beschriebenen stimmt:

$3\,(NH_4)_2O$	1.75	1.72
$30\,BaO$	50.31	50.32
P_2O_5	1.57	1.09
$30\,MoO_3$	46.18	46.77
	Seligsohn.	Svanberg und Struve.

Debray[2]) will auf gleichem Wege, wie sein Ammoniumsalz, analog zusammengesetzte Kalium-, Natrium-, Thallium-, Silbersalze von der Formel:

$$3\,R_2O,\ P_2O_5,\ 20\,MoO_3$$

erhalten haben, giebt jedoch keine Analysen für dieselben an.

Rammelsberg[3]) erhielt das dem Ammoniaksalz entsprechende Kalisalz durch Schmelzen von 1 Mol. der Säure mit 1 Mol. kohlensauren Kalis, Lösen der Schmelze in Wasser, starkes Uebersättigen mit Salzsäure und Erhitzen mit Phosphorsäure. Seine Analysen führen zu der Formel:

$$3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 22\,MoO_3 + 12\,aq,$$

und es entsteht nach Rammelsberg eine isomorphe Mischung des Kali- und Ammoniaksalzes, wenn man eine Auflösung von MoO_3, die noch wenig Ammoniaksalz enthält, mit Kali und Salpetersäure versetzt und Phosphorsäure hinzufügt als gelber Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{l} x\,.\,3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 22\,MoO_3 + 12\,aq \\ y\,.\,3\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 22\,MoO_3 + 12\,aq \end{array}\right\}$$

Nach Finkener gilt für die Kaliverbindungen das für die Ammoniakverbindungen Angeführte, und beschreibt er auch einige leicht

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1889, S. 140.
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

lösliche Natronsalze, die in einfachbrechenden Oktaëdern krystallisieren, gelb sind, an der Luft verwittern und

$$24\,MoO_3,\ P_2O_5,\ (3-x)\,Na_2O,\ (58+x)\,H_2O$$

zusammengesetzt sind.

Auch einige Natronsalze, welche auf

$$1\text{ Mol. }P_2O_5 : 18\text{ Mol. }MoO_3 : (3-x)\,Na_2O : (25+x)\,H_2O$$

enthalten, existieren; sie sind gleichfalls gelb und leicht löslich in Wasser. Ihre Lösung bleibt auf Zusatz von salpetersaurem Ammon klar, durch darauffolgendes Vermischen mit Salpetersäure scheidet sich aber ein gelber Niederschlag aus, der dann auf 1 Mol. P_2O_5 24 Mol. MoO_3 enthält.

Gibbs[1]) erhielt aus Kroceocobaltchlorid,

$$Co_2Cl_2(NH_3)_8(NO_2)_4\ (=CcO),$$

und sauren Lösungen von NaH_2PO_4 und Ammoniummolybdat ein hellgelbes, krystallisiertes Salz von der Formel:

$$24\,MoO_3,\ P_2O_5,\ CcO,\ 23\,H_2O,$$

dessen Lösung mit Silbernitrat einen gelben, unlöslichen, flockigen Niederschlag, mit Kupfersulfat und Bariumchlorid keine Fällung giebt.

Durch Kochen einer Lösung von molybdänsaurem mit phosphorsaurem Kali unter Zusatz von Salpetersäure erhielt er hellgelbe Krystalle eines Kalisalzes von der Zusammensetzung:

$$24\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 2\,K_2O,\ H_2O + 3\,aq;$$

auch stellte er auf gleichem Wege ein Kalisalz, dem er die Formel:

$$44\,MoO_3,\ 2\,P_2O_5,\ 5\,K_2O,\ H_2O + 21\,aq \text{ oder}$$
$$22\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,K_2O + 22\,MoO_3,\ P_2O_5 + 2\,K_2O,\ H_2O + 21\,aq$$

giebt und welches er für identisch mit dem von Rammelsberg dargestellten Salze:

$$3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 22\,MoO_3 + 12\,aq$$

hält, her.

Naturgemäss wendete sich auch die Aufmerksamkeit darauf, die zu diesen compliciert zusammengesetzten Salzen gehörenden freien Säuren zu erhalten.

Dass Berzelius es schon mit Verbindungen zu thun gehabt hatte, die nur Molybdänsäure und Phosphorsäure enthielten, ist oben (S. 3) erwähnt.

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1889, S. 140.

Svanberg und Struve wiederholten seine Versuche, ohne diesen etwas wesentlich Neues hinzuzufügen, und erst Debray gelang die Darstellung einer »Phosphormolybdänsäure« durch Kochen von phosphormolybdänsaurem Ammonium und Königswasser. Durch Verdunsten dieser Lösung erhielt er schöne gelbe, trikline Prismen:

$$3\,H_2O,\ P_2O_5,\ 20\,MoO_3,\ 21\,H_2O,$$

die beim Umkrystallisieren aus Wasser

$$3\,H_2O,\ P_2O_5,\ 20\,MoO_3,\ 48\,H_2O,$$

in Oktaëdern geben und aus stark salpetersaurer Lösung rhombisch in der Zusammensetzung:

$$3\,H_2O,\ P_2O_5,\ 20\,MoO_3 + 38\,H_2O$$

krystallisieren.

Finkener[1]) schlug (l. c.) einen anderen Weg zur Darstellung der Säure ein. Er sagt darüber Folgendes:

»Phosphorsäure und Molybdänsäure lassen sich in verschiedenen Verhältnissen zu Säuren verbinden. Die an Molybdänsäure reichste Verbindung bildet mit Ammon den auf die bekannte Weise entstehenden gelben Niederschlag und ist durch Zersetzen desselben mit Königswasser von Debray dargestellt, aber nicht richtig analysiert worden. Man erhält sie durch Zusammenbringen von Phosphorsäurehydrat und Molybdänsäurehydrat in wässeriger Lösung. Nach dem Concentrieren derselben durch Eindampfen scheidet sich beim Erkalten die fragliche Säure in gelben, einfachbrechenden, an der Luft verwitternden Oktaëdern aus. Dieselben enthalten auf:

$$1\ \text{Mol. } P_2O_5,\ 24\ \text{Mol. } MoO_3,\ 61\ \text{Mol. } H_2O.$$

Beim Erhitzen bis 140° verlieren die Krystalle 58 aq, bei allmählich erhöhter Temperatur auch die übrigen 3 Mol. Wasser, aber in mehr als drei Absätzen. Schwaches Glühen führt die bis dahin gelbe Farbe des Rückstandes, ohne dass ein weiterer Gewichtsverlust eintritt, in eine graugrünliche über. Beim Zersetzen dieser Masse mit salpetersaurem Kali tritt kein Wasser auf.

Aus einer concentrierten Lösung der Säure schieden sich nach reichlichem Zusatz von Salpetersäure doppeltbrechende Krystalle aus, die auf 1 Mol. Phosphorsäure ebenfalls 24 Mol. Molybdänsäure, aber nur etwa 32 Mol. Wasser enthalten. Die verschiedenen mehr oder weniger sauren Salze, welche die Säure mit Kali, Ammon etc. bildet, erhält man als Niederschläge, welche in Salpetersäure in verschiedenem Grade schwer löslich sind, am schwersten wohl die Thalliumoxydsalze.«

---

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. XI, 1638.

Gibbs[1]) stellte zuerst die von Debray schon erhaltene Säure nach der von diesem angeführten Methode dar. Er erhielt sie in hellgelben, schnell verwitternden Oktaëdern von der Zusammensetzung:

$$24\,MoO_3, P_2O_5, 62\,aq,$$

konnte also ebenfalls die von Debray gemachten Angaben nicht bestätigen. Er beschreibt ausserdem die Hydrate:

$$24\,MoO_3, P_2O_5, 6\,H_2O + 24\,H_2O$$
$$\text{und } 24\,MoO_3, P_2O_5, 6\,H_2O + 43\,H_2O.$$

Eine bequeme Methode zur Herstellung der freien Säure ist schliesslich von Drechsel[2]) in neuerer Zeit empfohlen: Durch Ausschütteln der mit Salzsäure angesäuerten Lösungen ihrer Salze durch Aether erhält man eine schwere, ölige, nur die freie Säure enthaltende Schicht, die durch Abheben getrennt, nach Verdunsten des Aethers und der Umkrystallisation des verbleibenden Rückstandes mit Wasser die freie Säure ergiebt.

Mit dem Angeführten ist jedoch die reichhaltige Litteratur über diesen Gegenstand durchaus noch nicht erschöpft, wir haben uns vielmehr noch mit einer von diesen Verbindungen ganz verschiedenen Klasse hierher gehörender Körper zu beschäftigen:

Wie angeführt[3]) entdeckten Svanberg und Struve die Löslichkeit des gelben Ammoniumsalzes in Ammoniak. Als Zenker[4]) dann diese Lösung verdampfte oder molybdänsaures Ammoniak und wenig phosphorsaures Ammoniak in heissem Wasser löste und verdunstete, erhielt er ein Salz von der Zusammensetzung:

$$5\,MoO_3, P_2O_5, 3\,(NH_4)_2O, 7\,H_2O,$$

worauf aus der Lösung allmählich phosphorsäureärmere Verbindungen und schliesslich reines molybdänsaures Ammoniak auskrystallisierte.

Wernicke[5]) stellte 1875 dasselbe Salz dar, indem er heissgelöstes molybdänsaures Ammon mit einer ebenso erhaltenen Lösung von phosphorsaurem Ammon versetzte, so dass in der Lösung das Verhältnis:

$$P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$$

war, worauf es sich beim Erkalten in zolllangen Krystallen ausschied, und auch Debray will aus dem gelben Salz und Ammoniak dieselbe Verbindung erhalten haben.

---

[1]) Americ. Chemic. Journ. Vol. III, 317—332.
[2]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. XI, (1454).
[3]) Loc. cit.
[4]) Journ. für prakt. Chem. 58, 261.
[5]) Zeitschr. für analyt. Chem. 14, 12.

Aus einer Lösung des gelben Ammoniaksalzes in Ammoniak erhielt auch Rammelsberg das von Zenker erwähnte Salz, in Gestalt leicht löslicher Prismen. Diese krystallisieren ebenso aus einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak, Phosphorsäure und überschüssigem Ammoniak, so dass auf 1 Mol. Molybdänsäure 2 Mol. Phosphor vorhanden sind, auf letzterem Wege erhielt auch Gibbs die Verbindung.

Zu ähnlichen Ergebnissen führten Versuche mit Kaliverbindungen.

Als Zenker[1]) eine mit wenig Phosphorsäure versetzte Salzsäurelösung von Molybdänsäure zur Syrupsconsistenz eindampfte und mit Kalilauge neutralisierte, erhielt er ein Magma von Krystallschuppen, die durch Abpressen gereinigt und umkrystallisiert, messbare, farblose Krystalle von der Zusammensetzung:

$$9\,MoO_3, P_2O_5, 4\,K_2O, 17\,H_2O$$

lieferten, während Rammelsberg aus dem gelben Kalisalz auf Zusatz von wenig Kalilauge ein unlösliches, weisses Salz von der Formel:

$$5\,K_2O, P_2O_5, 15\,MoO_3$$

erhielt.

Aus dem Filtrate desselben scheidet sich beim Erhitzen eine weisse, käsige Masse, dreifachmolybdänsaures Kali mit etwas Phosphorsäure verunreinigt, aus, während es, direkt in Kalilauge gelöst, normales Kaliummolybdat ergiebt. Debray dagegen will durch überschüssiges Kali aus dem gelben Kalisalz oder aus seiner freien Säure auf gleichem Wege ein dem Ammoniumsalz analoges Kaliumsalz:

$$3\,K_2O, P_2O_5, 5\,MoO_3,$$

ohne dasselbe näher zu beschreiben, erhalten haben, dessen Darstellung Rammelsberg durch Schmelzen von 1 Mol. kohlensaurem Kali mit 2 Mol. Molybdänsäure und nachheriges Versetzen der Lösung der Schmelze mit Phosphorsäure-Lösung gelang. Die erhaltenen farblosen Krystalle haben die Zusammensetzung:

$$5\,MoO_3, P_2O_5, 3\,K_2O, 7\,H_2O.$$

Es gelang Rammelsberg noch eine weitere Verbindung zu gewinnen:

Aus einer Lösung von dreifachmolybdänsaurem Kali in möglichst wenig Kalilauge und Versetzen der Lösung mit wenig Phosphorsäure erhielt Rammelsberg lange, weisse, glänzende Prismen, deren Analyse zu der Formel:

$$5\,K_2O, 2\,P_2O_5, 10\,MoO_3, 20\,aq$$

führt. Rammelsberg glaubt, dass dieses Salz mit dem von Zenker beschriebenen

$$5\,K_2O\,P_2O_5,\ 15\,MoO_3$$

identisch ist.

[1]) Loc. cit.

Ein diesem Kaliumsalz entsprechendes Ammoniumsalz von der Zusammensetzung:

$$5\,(NH_4)_2O\,,\,2\,P_2O_5\,,\,10\,MoO_3 + 7\,aq$$

erhielt Gibbs durch Zufügen von Molybdänsäure zu einer kochenden Lösung von Ammoniumphosphat, beim Verdampfen der Lösung in grossen, farblosen Krystallen, während sich ein weisses Salz ausscheidet, und schliesslich beschreibt derselbe Forscher noch ein Salz von der Zusammensetzung:

$$3\,(NH_4)_2O\,,\,P_2O_5\,,\,16\,MoO_3 + 14\,aq,$$

welches sich nach seiner Angabe bei der Darstellung des 5 : 3-Ammoniumsalzes:

$$5\,MoO_3\,,\,P_2O_5\,,\,3\,(NH_4)_2O + 7\,aq$$

(Salz von Zenker) als unlösliches Pulver abscheiden soll, vermutlich aber identisch ist mit dem weissen Pulver, welches bei dieser Darstellung entsteht.

Wie aus der vorliegenden Darstellung ersichtlich ist, sind somit in den Angaben über die Phosphormolybdänsäuren noch zahlreiche, ungelöste Widersprüche vorhanden. Auf Veranlassung des Privatdozenten Herrn Doktor C. Friedheim soll in Folgendem versucht werden, von anderen Gesichtspunkten aus einen Beitrag zur Kenntnis dieser Verbindungen zu geben.

Schon Gibbs giebt an, dass es möglich ist, die Phosphormolybdate durch Digerieren der Alkaliphosphate mit Molybdänsäure herzustellen, befolgt aber selbst diesen Weg nur bei der Darstellung seines 10 : 5-Ammoniumsalzes:

$$10\,MoO_3\,,\,2\,P_2O_5\,,\,5\,(NH_4)_2O\,,\,H_2O + 6\,aq.$$

Es sollte nun in der folgenden Arbeit die Einwirkung der Molybdänsäure auf die verschieden gesättigten Alkaliphosphate selbst einer näheren Untersuchung unterzogen werden, wobei hauptsächlich zwei Fragen gelöst werden sollten:

Erstens, ob es nicht möglich ist, die den Reihen:

$$3\,R_2O,\,P_2O_5,\,24\,MoO_3 \text{ und}$$
$$3\,R_2O,\,P_2O_5,\,18\,MoO_3$$

entsprechende Reihe:

$$3\,R_2O,\,P_2O_5,\,6\,MoO_3$$

aufzufinden, die von Debray und Pufahl für die Arsenmolybdänsäure untersucht ist; sodann sollte das Hauptaugenmerk auf die etwaige Bildung bez. Zusammensetzung der farblosen Produkte gerichtet werden.

Die Gesamtuntersuchung schliesst sich vollständig den von Friedheim bereits veröffentlichten Untersuchungen an [1]), die zur Aufklärung der Natur der komplexen Salze unternommen sind.

Vorausgeschickt sei dem experimentellen Teil eine kurze Mitteilung über die angewandten analytischen Methoden.

---

[1]) Friedheim, Die Wolframvanadate, Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXIII, 1505.
Friedheim und Szamatolski, Die sog. Phosphorvanadinsäure und ihre Salze, Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXIII, 1530.
Friedheim und Schmitz-Dumont, Die sog. Arsenvanadinsäuren und ihre Salze, Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXIII, 2600.
Friedheim und Liebert, Die sog. molybdänvanadinsauren Salze, Ber. der Deutsch. chem. Ges. XXIV, 1773.

Analytischer Teil.

Die Trennung der Phosphorsäure von der Molybdänsäure wurde auf die von Gibbs angegebene Weise, durch zweimalige Fällung mit Magnesiamischung bewirkt, jedoch konnte von einem darauffolgenden Digerieren mit Schwefelammonium, wie er es vorschlägt, Abstand genommen werden, da, wie bei einer Anzahl von Versuchen festgestellt, bei einer zweimaligen Fällung keine Molybdänsäure im Niederschlage nachweisbar war.

Zur Bestimmung der Molybdänsäure wurden mehrere Methoden versucht, jedoch stets zu niedrige Werte gefunden, so dass bei einer guten Bestimmung der übrigen Bestandteile, die Berechnung der Molybdänsäure aus der Differenz als die genaueste angesehen werden musste. Lagen nicht krystallisierende Verbindungen bez. Lösungen vor, in denen das Verhältnis der Komponenten zu bestimmen war, so wurde die stark ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und aus der nun dunkelrot gefärbten Lösung durch allmählichen Zusatz von Salzsäure braunes flockiges Schwefelmolybdän gefällt. Dasselbe setzt sich nach dem Entweichen des Schwefelwasserstoffs vollständig ab. Die darüber stehende klare Flüssigkeit wurde sodann vorsichtig durch das Filter abgegossen, dann erst der voluminöse Niederschlag auf ein geräumiges Filter gebracht, mit salzsäure- und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, zuletzt mit Alkohol, um die Salzsäure, welche beim Trocknen des Filters Verkohlung desselben bewirken würde, zu entfernen, ausgewaschen. Die Oxydation des Schwefelmolybdäns zu Molybdänsäure, als welche der Niederschlag gewogen wurde, ist zuerst in einem geschlossenen Porzellantiegel bei möglichst niederer Temperatur vorzunehmen, um Verluste, die sonst durch Dekrepitieren entstehen würden, zu vermeiden, sodann wurde bei möglichst niederer Temperatur im offenen Tiegel fertig oxydiert.

Um die Alkalien von der Phosphorsäure, sowie Molybdänsäure zu trennen, fällte man die Säuren zusammen nach der von Gibbs angegebenen Methode mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, setzte etwas Quecksilberoxyd zur Neutralisation der, zur Lösung des

salpetersauren Quecksilberoxyduls gebrauchten Salpetersäure, hinzu, digerierte zwanzig Minuten auf dem Wasserbade und filtrierte nach dem Erkalten. Mit einer stark verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wurde ausgewaschen und darauf in dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt. In der filtrierten Lösung wurden die Alkalien als Sulfate bestimmt. Lagen Doppelsalze von Kali und Natron vor, so wurde zuerst die Summe der Sulfate bestimmt, hieraus das Kali durch Platinchlorid gefällt und als Platin bestimmt.

Die Lösung von in Wasser unlöslichen Substanzen, geschah in Ammoniak, welches, bevor die Fällung der Phosphorsäure und Molybdänsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul erfolgte, wieder auf dem Wasserbade verdampft wurde.

Die Bestimmung des Ammons geschah durch Destillation der Substanz mit Natronlauge, Auffangen des Destillates in verdünnter Salzsäure, Fällung als Ammoniumplatinchlorid und Bestimmung als Platin.

Die Bestimmung des Wassers wurde nach der von Gibbs angegebenen Methode durch Schmelzen mit wolframsaurem Natron ausgeführt. Versuche, durch blosses vorsichtiges Erhitzen, den Wassergehalt zu ermitteln, führten bei einzelnen Salzen zu annähernden Resultaten, jedoch waren die Abweichungen in den meisten Fällen in Folge Verflüchtigung der Molybdänsäure so bedeutende, dass die zuerst erwähnte Methode als die zuverlässigste vorgezogen werden musste. Versuche, das Wasser durch Glühen der Salze mit Bariumcarbonat oder Bleioxyd im Verbrennungsrohr und Auffangen im Chlorcalciumrohr zu bestimmen, gaben keine befriedigenden Resultate.

Bei einem Teile der Salze wurden die einzelnen Bestandteile in einer Probe auf folgende Weise bestimmt: Die Molybdänsäure wurde zuerst wie vorher angegeben als Schwefelmolybdän gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft, um den Schwefelwasserstoff, sowie die Salzsäure zu entfernen, die trockene Substanz mit heissem Wasser aufgenommen, die Phosphorsäure mit einer heissen Lösung von essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, in das ursprüngliche Becherglas zurückgespritzt, das am Filter Haftende in heisser Salpetersäure gelöst und zu dem Uebrigen gebracht. In der mit Ammoniak fast neutralisierten Lösung wurde darauf das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat zur Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs eingedampft und die Phosphorsäure hierin mit Magnesiamischung gefällt. Im Filtrat vom phosphorsauren Blei wurde das Blei gleichfalls als Schwefelblei gefällt und im Filtrat hiervon das betreffende Alkali als schwefelsaures Alkali bestimmt.

Experimenteller Teil.

Erster Abschnitt.

Einwirkung der Molybdänsäure auf Kaliumphosphate.

A. Einwirkung von zweifachsaurem phosphorsaurem Kali und Molybdänsäure.

Als in eine Lösung von 3 g des zweifachsauren Kaliumphosphats Molybdänsäure in ganz kleinen Anteilen eingetragen wurde, entstand, als 3.22 g der Säure verbraucht waren, ein gelber Rückstand. Phosphat und Säure stehen dann in dem Molecularverhältnis:

$$\begin{aligned} KH_2PO_4 &: MoO_3 \\ = \frac{3}{136} &: \frac{3.22}{144} \\ 0.22 &: 0.223 \\ 1 &: 1 \end{aligned}$$

Es werden also von »K_2O, P_2O_5« ungefähr 2 Mol. Molybdänsäure glatt gelöst.

Die Lösung liess in der Hitze ein gelbes mikrokrystallinisches Pulver fallen und ergab schliesslich einen gleichen Rückstand.

Die mit weniger Säure behandelte Lösung des Salzes erstarrte nach dem Eindampfen und Erkalten zu einer in vielem Wasser löslichen Gallerte.

Um die bei dieser Reaktion auftretenden, demgemäss augenscheinlich verschiedenen Produkte zu isolieren, wurde zunächst in

Versuch I: die Einwirkung von 1 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. zweifachsauren phosphorsauren Kaliums,

(Verhältnis: $K_2O : P_2O_5 : MoO_3$)

untersucht und da $KH_2PO_4 = 136$

$MoO_3 = 144$

ist, so wurden 136 g KH_2PO_4 gelöst und in die kochende Lösung langsam 72 g Molybdänsäure eingetragen. Die Lösung der Säure ging glatt von statten, ein geringer bleibender Rückstand wurde abfiltriert, worauf nach dem Eindampfen und Erkalten der ganze Schaleninhalt plötzlich zu einem weissen, keine Anzeichen von Krystallisation zeigendem Brei erstarrte, der abgesaugt und in möglichst dünner Schicht auf Thon getrocknet wurde. Darauf fiel bei weiterem Einmengen unter denselben Umständen noch ein im Aeusseren gleiches Produkt aus, worauf die nun verbleibende stark sauer reagierende Mutterlauge feine weisse Nadeln ergab und schliesslich nicht weiter krystallisierte, sondern syrupös zurückblieb.

Analyse der erhaltenen Produkte.

Weisses Pulver. I. Anschuss.

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

1.1245 g Substanz 0.2542 g = 22.60 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.5121 g Substanz 0.1692 g K_2SO_4 = 17.84 pCt. K_2O,
0.3522 g » 0.1008 g $Mg_2P_2O_7$ = 18.30 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 41.26 » MoO_3.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.2865	:	0.1289	:	0.1897	:	1.2555
2.22	:	1.0	:	1.5	:	9.74

Demgemäss würde dem Salze annähernd die Formel zukommen:

4 MoO_3, 2 P_2O_5, 3 K_2O, 19 H_2O.

Eine andere Probe derselben Substanz ergab:

0.6531 g Substanz verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4
0.1534 g = 23.49 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.5840 g Substanz 0.1787 g K_2SO_4 = 16.53 pCt. K_2O,
0.6308 g » 0.1820 g $Mg_2P_2O_7$ = 18.45 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 41.53 » MoO_3.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.2884	:	0.1300	:	0.1758	:	1.3050
2.21	:	1.0	:	1.35	:	10.03
2.2	:	1	:	1.5	:	10

also würde die Formel entsprechend sein:

$$4\,MoO_3,\ 2\,P_2O_5,\ 3\,K_2O\ 20\,H_2O.$$

Weisses Pulver. II. Anschuss.

Es vorloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.5810 g Substanz 0.0807 g = 13.89 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.4205 g Substanz 0.1886 g K_2SO_4 = 24.23 pCt. K_2O,
0.3413 g » 0.1430 g $Mg_2P_2O_7$ = 26.79 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 35.09 » MoO_3.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.2437	:	0.1886	:	0.2577	:	0.7716
1.3	:	1.0	:	1.36	:	4.1

also ist das Salz zusammengesetzt:

$$4\,MoO_3,\ 3\,P_2O_5,\ 4\,K_2O,\ 12\,H_2O.$$

Analyse der Nadeln.

Es verloren in einer pulverisierten Probe mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8873 g Substanz 0.1290 g = 14.54 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.4884 g Substanz 0.3054 g K_2SO_4 = 33.78 pCt. K_2O,
0.4166 g » 0.3294 g $Mg_2P_2O_7$ = 50.57 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 1.11 » MoO_3.

Hieraus folgt das Verhältnis:

	MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
=	0.0077	:	0.3561	:	0.3593	:	0.8077
=	—	:	1	:	1	:	2

entsprechend der Formel:

$$KH_2PO_4 + Oaq.$$

Beim Umkrystallisieren des Molybdän-haltigen Produktes schieden sich Molybdän-freie Nadeln aus, von denen eine Probe mit Na_2WO_4 geschmolzen: in

0.1608 g Substanz 0.2208 g verlor = 13.73 pCt. H_2O,
berechnet für KH_2PO_4 = 13.22 » H_2O,

während eine blumenkohlartige Molybdän-haltige Masse auswitterte.

Bei diesem Versuche waren also weisse amorphe Produkte von wechselnder Zusammensetzung, ferner Phosphorsäure entstanden, während unzersetztes zweifachsaures phosphorsaures Kali in der Mutterlauge verblieb.

Als untersucht wurde in

Versuch II: die Einwirkung von 2 Mol. zweifachsauren, phosphorsauren Kalis auf 2 Mol. Molybdänsäure,

(Verhältnis: $K_2O : P_2O_5 : 2MoO_3$)

und 136 g Kaliumphosphat mit 144 g Molybdänsäure in gleicher Weise behandelt wurden, schieden sich beim Eindampfen der klaren Lösungen in gleicher Weise drei weisse, diesmal mikrokrystallinische Massen aus, die auf das sorgfältigste auf Thon getrocknet wurden. Die dann hinterbleibende Mutterlauge war wiederum syrupös.

Analyse der erhaltenen Produkte.

Erstes weisses Produkt.

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.7312 g Substanz	0.1742 g	= 23.82 pCt.	H_2O,	
0.6824 g »	0.1598 g	= 23.42 »	H_2O.	
0.6056 g Substanz gaben	0.1380 g	$Mg_2P_2O_7$	= 14.57 pCt.	P_2O_5,
0.6716 g »	» 0.1576 g	»	= 15.01 »	»
0.5022 g »	» 0.1288 g	K_2SO_4	= 13.85 »	K_2O,
0.5416 g »	» 0.1383 g	»	= 13.79 »	»
	MoO_3 als Differenz		= 47.76 »	MoO_3,
	MoO_3 als Differenz		= 47.78 »	»

Im Mittel:

47.77 pCt.; 14.79 pCt. P_2O_5; 13.82 pCt. K_2O; 23.62 pCt. H_2O.

Im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.3317	:	0.1041	:	0.1470	:	1.3122
3.18	:	1.00	:	1.41	:	12.60
6	:	2	:	3	:	25

Dies entspricht annähernd der Zusammensetzung:

$6MoO_3$, $2P_2O_5$, $3K_2O$, $25H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
$6MoO_3$	864	45.96	47.76	47.78
$2P_2O_5$	284	15.11	14.57	15.01
$3K_2O$	282	15.00	13.85	13.79
$25H_2O$	450	23.93	23.82	23.42
	1880	100.00	100.00	100.00.

Zweites weisses Produkt.

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.7811 g Substanz 0.1707 g = 21.85 pCt. H_2O,
0.7532 g » 0.1645 g = 21.84 » » .

Ferner gaben:

0.5850 g Substanz 0.1465 g $Mg_2P_2O_7$ = 16.02 pCt. P_2O_5,
0.5866 g » 0.1462 g » = 15.94 » »
0.5736 g » 0.1496 g K_2SO_4 = 14.09 » K_2O,
0.7046 g » 0.1812 g » = 13.89 » »
MoO_3 als Differenz = 48.04 » MoO_3,
MoO_3 als Differenz = 48.33 » » ,

im Mittel:

48.18 pCt. MoO_3; 15.98 pCt. P_2O_5; 13.99 pCt. K_2O; 21.85 pCt. H_2O,

im Verhältnis:

$MoO_3 : P_2O_5 : K_2O : H_2O$
0.3346 : 0.1125 : 0.1488 : 1.2139
2.97 : 1.0 : 1.32 : 10.78
6 : 2 : 3 : 2.2.

Dies entspricht annähernd der Zusammensetzung:

$6MoO_3$, $2P_2O_5$, $3K_2O$, $22H_2O$.

		Berechnet	Gefunden	
$6MoO_3$	864	47.32	48.04	48.33
$2P_2O_5$	284	15.55	16.02	15.94
$3K_2O$	282	15.44	14.09	13.89
$22H_2O$	396	21.69	21.85	21.84
	1826	100.00	100.00	100.00.

Drittes weisses Produkt.

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8604 g Substanz 0.2670 g = 31.03 pCt. H_2O,
0.9018 g » 0.2774 g = 30.76 » »

Ferner gaben:

0.5568 g Substanz 0.1645 g $Mg_2P_2O_7$ = 18.90 pCt. P_2O_5,
0.5649 g » 0.1645 g » = 18.63 » »
0.5259 g » 0.1220 g K_2SO_4 = 12.53 » K_2O,
0.5726 g » 0.1330 g » = 12.55 » »
MoO_3 als Differenz = 37.54 » MoO_3,
MoO_3 als Differenz = 38.06 » »

im Mittel:

37.81 pCt. MoO_3; 18.76 pCt. P_2O_5; 12.54 pCt. K_2O; 30.89 pCt. H_2O,

im Verhältnis:

$$MoO_3 : P_2O_5 : K_2O : H_2O$$
$$0.2625 : 0.1321 : 0.1334 : 1.7161$$
$$1.98 : 1.0 : 1.01 : 12.99.$$

Dies entspricht der Zusammensetzung:

$$2MoO_3, P_2O_5, K_2O, 13H_2O.$$

	Berechnet		Gefunden	
$2MoO_3$	288	38.00	37.54	38.06
P_2O_5	142	18.73	18.90	18.63
K_2O	94	12.40	12.53	12.55
$13H_2O$	234	30.87	31.03	30.76
	758	100.00	100.00	100.00.

Untersuchung der Mutterlauge.

Dieselbe wurde auf 250 ccm verdünnt und es ergaben:

$$20 \text{ ccm} = 0.5429 \text{ g } Mg_2P_2O_7,$$
$$= 0.3472 \text{ g } P_2O_5,$$
$$= 0.2403 \text{ g } MoO_3,$$
$$= 0.3376 \text{ g } K_2SO_4,$$
$$= 0.1795 \text{ g } K_2O,$$

hieraus ergiebt sich also das Verhältnis:

$$MoO_3 : P_2O_5 : K_2O$$
$$1.67 : 2.41 : 1.91.$$

Auch bei diesem Versuche waren also verschiedenartig zusammengesetzte weisse Produkte entstanden, von denen jedoch das dritte sämmtliche Körper genau in demselben Verhältnis enthält, wie sie angewendet worden waren, während die Mutterlauge offenbar unzersetztes zweifachsaures phosphorsaures Kali neben freier Phosphorsäure enthält; denn zieht man, der Molybdänsäure entsprechend, nach der Zusammensetzung des letzten weissen Produktes die einzelnen Stoffe ab, also

von	MoO_3,	P_2O_5,	K_2O
	1.67	2.41	1.91
	1.67	0.83	0.83
so verbleibt	1.58		1.08.

Es verhält sich also:

$$P_2O_5 : K_2O = 3 : 2$$

d. h. es liegt ein Gemenge von zweifachsaurem phosphorsaurem Kali mit freier Säure vor.

Wie aus den Vorversuchen zu erwarten war, löste sich, als versucht wurde, in

Versuch III: 3 Mol. Molybdänsäure und 2 Mol. zweifachsauren phosphorsauren Kalis

(Verhältnis: $K_2O : P_2O_5 : 3\,MoO_3$)

auf einander einwirken zu lassen, nicht die Gesamtmenge der Säure (angewendet 68 g Phosphat und 108 g Säure) auf, sondern es hinterblieb ein gelblich-grünes Pulver, worauf beim Eindampfen der Lösung wieder sich das amorphe weisse Pulver ausschied. Die nun hinterbleibende Lösung erstarrte zu einer glasigen, durchsichtigen Masse, die in Wasser leicht löslich und beim Umsetzen mit Chlorammonium neben einem amorphen, weissen Produkt lösliche prismatische Krystalle ergab, die jedoch so von dem amorphen Pulver durchsetzt waren, dass ihre Analyse zwecklos erschien.

1) Analyse des gelben Rückstandes.

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.5850 g Substanz 0.0111 g = 1.89 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.4698 g Substanz 0.0714 g K_2SO_4 = 8.21 pCt. K_2O,
0.2834 g » 0.0154 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.41 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 86.49 » MoO_3,

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.6006	:	0.0240	:	0.0873	:	0.1050
25	:	1	:	3.65	:	4.3.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$25\,MoO_3, P_2O_5, 3.6\,K_2O, 4.3\,H_2O$.

2) Analyse des weissen Produktes.

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.6839 g Substanz 0.1140 g = 16.67 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.4757 g Substanz 0.1233 g K_2SO_4 = 14.00 pCt. K_2O,
0.5127 g » 0.1270 g $Mg_2P_2O_7$ = 15.84 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 53.49 » MoO_3

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.3714	:	0.1115	:	0.1489	:	0.9261
3.33	:	1.00	:	1.33	:	8.3
10	:	3	:	4	:	25.

Dies entspricht der Zusammensetzung:

$$10\,MoO_3,\ 3\,P_2O_5,\ 4\,K_2O,\ 25\,H_2O.$$

	Berechnet		Gefunden
$10\,MoO_3$	1440	53.49	53.49
$3\,P_2O_5$	426	15.82	15.84
$4\,K_2O$	376	13.97	14.00
$25\,H_2O$	450	16.72	16.67
	2692	100.00	100.00.

In einer anderen Probe verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.6272 g Substanz 0.1204 g = 19.19 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.4509 g Substanz 0.1168 g K_2SO_4 = 13.99 pCt. K_2O,
0.3309 g » 0.0784 g $Mg_2P_2O_7$ = 15.15 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 51.67 » MoO_3,

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.3588	:	0.1067	:	0.1488	:	1.0661
3.3	:	1.0	:	1.39	:	10.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$10\,MoO_3,\ 3\,P_2O_5,\ 4\,K_2O,\ 30\,H_2O,$$

wofür sich berechnet:

	Berechnet		Gefunden
$10\,MoO_3$	1440	51.76	51.67
$3\,P_2O_5$	426	15.31	15.15
$4\,K_2O$	376	13.52	13.99
$30\,H_2O$	540	19.41	19.19
	2782	100.00	100.00.

Hier entsteht also neben durch Molybdänsäure oder saures Kaliummolybdat verunreinigtem Produkt

$$3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 24\,MoO_3$$

wieder ein anders zusammengesetztes weisses Produkt, während eine glasige Masse zurückbleibt.

Aus dem soeben geschilderten Verlaufe des Versuches III war schon zu entnehmen, dass eine glatte Bildung eines der Verbindung

$$K_2O,\ As_2O_5,\ 6\,MoO_3$$

entsprechenden Körpers nicht eintreten kann, und es wurde in der That, als in

Versuch IV: die Einwirkung von 2 Mol. zweifachsauren, phosphorsauren Kalis und 6 Mol. Molybdänsäure

($K_2O : P_2O_5 : 6\,MoO_3$)

der Untersuchung unterworfen wurde, wieder gelbes Pulver und eine diesmal intensiv gelb gefärbte Lösung, aus der sich weisse Produkte abschieden, erhalten.

Um festzustellen, ob hierbei sich freie Phosphormolybdänsäure bilde, wurde in

Versuch V: die Einwirkung von 2 Mol. zweifachsauren, phosphorsauren Kalis und 12 Mol. Molybdänsäure

(Verhältnis: $K_2O : P_2O_5 : 12\,MoO_3$)

untersucht, und zwar 34 g des Phosphats mit 216 g der Säure gekocht und die von der reichlichen gelben Fällung und ungelöster Molybdänsäure abfiltrierte Lösung zunächst eingedampft, wobei sich nochmals gelbes Pulver abschied. Das klare, gelbe Filtrat wurde mit Aether nach Drechsel[1]), jedoch ohne Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, behandelt und die hierbei verbleibende leichte mittlere ätherische Schicht zunächst durch Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade, von diesem befreit, die trockene Masse in Wasser gelöst und zur Krystallisation gestellt.

Es bildeten sich glänzende, gelbe, rhomboëdrische Krystalle, deren Analyse zu folgendem Ergebnis führte:

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8826 g Substanz 0.2048 g = 23.20 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.5444 g Substanz 0.0089 g K_2SO_4 = 0.88 pCt. K_2O,
0.8153 g » 0.0392 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.07 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 72.85 » MoO_3,

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.5059	:	0.0216	:	0.0093	:	1.2888
23.4	:	1.0	:	—	:	59.6.

Unzweifelhaft lag also die freie Säure von der Formel:

$24\,MoO_3, P_2O_5, 60\,H_2O$

vor.

	Berechnet		Gefunden
$24\,MoO_3$	3456	73.88	72.85
P_2O_5	142	3.03	3.07
$60\,H_2O$	1080	23.09	23.20
K_2O	—	—	0.88
	4678	100.00	100.00.

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. XX, (1454).

B. Einwirkung von Molybdänsäure auf einfachsaures, phosphorsaures Kali.

Versuch VI: Einwirkung von 2 Mol. einfachsauren, phosphorsauren Kalis auf 2 Mol. Molybdänsäure.

(Verhältnis: $2\,K_2O : P_2O_5 : 2\,MoO_3$).

Als gemäss der Gleichung:

$$2\,KH_2PO_4 + K_2CO_3 + 2\,MoO_3 = 2\,K_2HPO_4 + 2\,MoO_3 + CO_2 + H_2O$$

68 g zweifachsaures, phosphorsaures Kali in Wasser gelöst, mit 34.4 g kohlensauren Kalis versetzt und darauf 72 g Molybdänsäure langsam eingetragen wurden, ging die Lösung der Molybdänsäure schnell von statten, und beim darauf folgenden Einengen auf dem Wasserbade bildeten sich mit geringen Mengen weissen Pulvers untermischte Krystalle.

Durch vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser wurden sie in Lösung gebracht, das Pulver — seine Menge reichte zur Analyse nicht — abfiltriert und nun das Filtrat über Schwefelsäure eingeengt. Es schieden sich alsbald prismatische, stark glänzende Krystalle ab, welche nach dem Abschleudern der Mutterlauge zwischen Fliesspapier getrocknet wurden. Ein Teil derselben zeigte sich hierbei nach vierundzwanzig Stunden verwittert, während die unverwitterten Partieen sich auch bei achttägigem Liegen an der Luft nicht weiter veränderten.

Beide Arten von Krystallen unterscheiden sich, wie aus den folgenden Angaben hervorgeht, nicht in ihrer Zusammensetzung.

A. Unverwitterte Krystalle.

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.8124 g Substanz 0.0672 g = 8.27 pCt. H_2O,
0.6238 g » 0.0518 g = 8.30 » H_2O;

durch blosses vorsichtiges Glühen der Krystalle in einem Porzellantiegel ohne jeden Zusatz verloren:

1.0052 g Substanz 0.0830 g = 8.25 pCt. H_2O,
0.9374 g » 0.0783 g = 8.35 » H_2O.

[Der Wassergehalt liess sich also in diesem Falle durch direktes Erhitzen richtig ermitteln, wobei zuerst Wasser fortgeht, worauf bei etwas stärkerem Erhitzen noch unter Rotglut die Substanz sich braun färbt und schmilzt. Hierbei zieht sie sich an der Tiegelwandung herauf, um beim Abkühlen ganz plötzlich zu einem in Wasser löslichen Glase zu erstarren.]

Ferner gaben:

0.6274 g	Substanz	0.1194 g	$Mg_2P_2O_7$	=	12.17 pCt.	P_2O_5,
1.1176 g	»	0.2141 g	»	=	12.25 »	»
1.0008 g	»	0.3702 g	K_2SO_4	=	20.00 »	K_2O,
	MoO_3	als Differenz	im Mittel	=	59.50 »	MoO_3,

das macht im Mittel:

59.57 pCt. MoO_3; 12.14 pCt. P_2O_5; 20.00 pCt. K_2O; 8.29 pCt. H_2O,

und es verhalten sich demnach:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.4137	:	0.0855	:	0.2128	:	0.4605
4.83	:	1.0	:	2.49	:	5.39
10	:	2	:	5	:	11,

also kommt der Verbindung die Zusammensetzung zu:

$$10MoO_3,\ 2P_2O_5,\ 5K_2O,\ 11H_2O,$$

woraus sich berechnet:

	Berechnet		Gefunden			
$10MoO_3$	1440	60.20		59.50		
$2P_2O_5$	284	11.88	12.17	11.99	12.25	
$5K_2O$	470	19.64		20.00		
$11H_2O$	198	8.28	8.27	8.30	8.25	8.35
	2392	100.00	im Mittel 100.00.			

B. Analyse der verwitterten Krystalle.

Es gaben:

0.3468 g	Substanz	0.0650 g	$Mg_2P_2O_7$	=	11.99 pCt.	P_2O_5,
0.4067 g	»	0.1530 g	K_2SO_4	=	20.32 »	K_2O,
0.2546 g	»	0.0208 g	Verlust	=	8.17 »	H_2O.

Danach sind die verwitterten Krystalle ebenso zusammengesetzt, wie die unverwitterten, müssen also ursprünglich mehr Wasser enthalten haben, d. h. die Verbindung: $5K_2O$, $2P_2O_5$, $10MoO_3$, kann mit verschiedenen Wassergehalt krystallisieren, wie auch das von Rammelsberg[1]) erhaltene Salz mit 20 Mol. H_2O krystallisiert. Die Krystalle lösen sich in kaltem Wasser etwas schwer, in warmem leichter. Die Lösung reagiert sauer und zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung eines weissen Pulvers, während MoO_3, P_2O_5 und K_2O gelöst bleiben, Zusatz von HNO_3 zur klaren Lösung färbt gelb und giebt beim Erwärmen eine gelbe Fällung.

[1]) Loc. cit.

Bei weiterem Einengen trübte sich die Mutterlauge schwach und ergab prachtvolle glänzende, anscheinend zweigliedrige Krystalle, die bis 5 cm Kantenlänge erhalten werden können und sich beim Liegen an der Luft schnell trüben.

Nach sorgfältigem Reinigen von der anhaftenden syrupösen Mutterlauge mittels Fliesspapiers ergab die Analyse:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.8320 g Substanz 0.0838 g = 10.07 pCt. H_2O,
0.5820 g » 0.0585 g = 10.05 » » .

Ferner gaben:

0.5682 g Substanz 0.2345 g K_2SO_4 = 22.29 pCt. K_2O,
0.5394 g » 0.2230 g » = 22.33 » »
0.5612 g » 0.0984 g $Mg_2P_2O_7$ = 11.03 » P_2O_5,
0.5365 g » 0.0944 g » = 11.25 » »
MoO_3 als Differenz = 56.61 » MoO_3,
MoO_3 als Differenz = 56.37 » » .

Im Mittel ergiebt sich also:

56.49 pCt. MoO_3; 11.14 pCt. P_2O_5; 22.31 pCt. K_2O; 10.06 pCt. H_2O, und es verhalten sich:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.3923	:	0.0785	:	0.2373	:	0.5589
4.99	:	1.0	:	3.02	:	7.12
5	:	1	:	3	:	7.

Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht also der Formel

$$5MoO_3,\ P_2O_5,\ 3K_2O,\ 7H_2O,$$

woraus sich berechnet:

	Berechnet		Gefunden	
$5MoO_3$	720	56.69	56.61	56.37
P_2O_5	142	11.18	11.03	11.25
$3K_2O$	282	22.20	22.29	22.33
$7H_2O$	126	9.92	10.07	10.05
	1270	99.99	100.00	100.00.

In Wasser ist das Salz leichter löslich als das soeben beschriebene; gegen Salpetersäure verhält es sich ebenso.

Das Salz ist identisch mit dem von Rammelsberg[1]) durch Schmelzen von 2 Mol. Molybdänsäure und 1 Mol. kohlensauren Kalis

[1]) Loc. cit.

und Zusatz von Phosphorsäure erhaltenen. Nach der Filtration ergab das klare, stark verdünnte Filtrat, in 10 ccm mit einer gewogenen Menge Na_2WO_4 im Platintiegel eingedampft und geschmolzen:

1.0215 g Substanz,

ferner:

0.6900 g $Mg_2P_2O_7$ = 43.20 pCt. P_2O_5,
0.0066 g MoO_3 = 0.64 » MoO_3,
1.0554 g K_2SO_4 = 55.81 » K_2O.

Unter Vernachlässigung der geringen Menge Molybdänsäure ergiebt sich das Verhältnis:

$K_2O : P_2O_5$
0.594 : 0.304
2 : 1.

Demnach bleibt in der Lösung das nicht krystallisierende:

K_2HPO_4.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. K_2HPO_4 entstehen also die Verbindungen:

$5K_2O$, $2P_2O_5$, $10MoO_3$, $11H_2O$,
$3K_2O$, P_2O_5, $5MoO_3$, $7H_2O$,

während unverändertes einfach saures phosphorsaures Kali in der Mutterlauge verbleibt.

Versuch VII: Einwirkung von 4 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. einfachsauren phosphorsauren Kalis.

(Verhältnis $2K_2O : P_2O_5 : 4MoO_3$.)

Es wurden 27.2 g KH_2PO_4 und
13.8 g K_2CO_3
gelöst und unter Kochen 57.6 g MoO_3 eingetragen, wobei sämtliche Molybdänsäure sich schnell und farblos löst. Beim Einengen über Schwefelsäure schieden sich wieder die prismatischen Krystalle aus.

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.6777 g Substanz 0.0958 g = 14.13 pCt. H_2O,
0.8487 g » 0.120 g = 14.14 » » .

Ferner gaben:

0.5748 g Substanz 0.0996 g $Mg_2P_2O_7$ = 11.08 pCt. P_2O_5
0.5273 g » 0.0916 g » = 11.11 » »
0.4875 g » 0.1668 g K_2SO_4 = 18.48 » K_2O;

hieraus durch $PtCl_4$ gefällt:

0.1864 g Pt = 18.43 pCt. K_2O
MoO_3 als Differenz = 56.30 pCt. MoO_3

im Verhältnis:

$MoO_3 : P_2O_5 : K_2O : H_2O$
$0.3910 : 0.0780 : 0.1966 : 0.7855$
$5 : 1.0 : 2.5 : 10$
$10 : 2 : 5 : 20$

Dies entspricht der Zusammensetzung:

$10\,MoO_3,\ 2\,P_2O_5,\ 5\,K_2O,\ 20\,H_2O.$

	Berechnet		Gefunden	
$10\,MoO_3$	1440	56.38	56.30	56.28
$2\,P_2O_5$	284	11.12	11.08	11.11
$5\,K_2O$	470	18.40	18.48	(18.48)
$20\,H_2O$	360	14.09	14.14	14.13
	2554	99.99	100.00	100.00

Dieses Salz ist also auch im Wassergehalt identisch mit dem von Rammelsberg erhaltenen.

Nach einem anscheinend nicht homogenen Anschusse schied sich aus der über Schwefelsäure weiter eingedampften Mutterlauge ein weisses krystallinisches Pulver, welches durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wurde, aus.

Die Analysen des auf Thon getrockneten weissen Pulvers ergaben:

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.6942 g Substanz 0.0945 = 13.61 pCt. H_2O
0.4143 g » gaben 0.1380 g K_2SO_4 = 17.99 pCt. K_2O
0.5296 g » » 0.1129 g $Mg_2P_2O_7$ = 13.62 pCt. P_2O_5
MoO_3 als Differenz = 54.78 pCt. MoO_3

im Verhältnis:

$MoO_3 : P_2P_5 : K_2O : H_2O$
$0.3804 : 0.0959 : 0.1914 : 0.7561$
$3.96 : 1.0 : 1.99 : 7.88$
$4 : 1 : 2 : 8$

Dies entspricht der Zusammensetzung:

$4\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 2\,K_2O,\ 8\,H_2O.$

	Berechnet		Gefunden
$4\,MoO_3$	576	54.86	54.78
P_2O_5	142	13.52	13.62
$2\,K_2O$	188	17.90	17.99
$8\,H_2O$	144	13.71	13.61
	1050	99.99	100.00

Es setzen sich in der Mutterlauge in Büscheln angeordnete glänzende Krystalle an, die nach sorgfältigem Trocknen und Pressen des Pulvers zwischen Filtrierpapier bei der Analyse ergaben:

(Trennung der Phosphorsäure von Kali durch essigsaures Blei.)

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

1.2165 g Substanz 0.1102 g = 9.06 pCt. H_2O,
0.5512 g » 0.0488 g = 8.85 » »

Ferner gaben:

0.9330 g Substanz 0.1841 g $Mg_2P_2O_7$ = 12.62 pCt. P_2O_5,
0.9330 g » 0.2887 g K_2SO_4 = 16.72 » K_2O,
MoO_3 als Differenz = 61.60 » MoO_3.

Bei einer anderen Probe wurde die Trennung der Phosphorsäure von Kali durch salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt.

Es gaben:

0.6634 g Substanz 0.2046 g K_2SO_4 = 16.66 pCt. K_2O,
0.7509 g » 0.1463 g $Mg_2P_2O_7$ = 12.46 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 62.03 » MoO_3,

im Mittel:

61.82 pCt. MoO_3, 12.54 pCt. P_2O_5, 16.69 pCt. K_2O, 8.95 pCt. H_2O.

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.4293	:	0.0883	:	0.1775	:	0.4972
4.86	:	1.0	:	2.01	:	5.63
5	:	1	:	2	:	6

also wäre das Salz zusammengesetzt:

$5\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 2\,K_2O,\ 6\,H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
$5\,MoO_3$	720	62.17	61.60	62.03
P_2O_5	142	12.26	12.62	12.46
$2\,K_2O$	188	16.24	16.72	16.66
$6\,H_2O$	108	9.32	9.06	8.85
	1158	99.99	100.00	100.00

Das Salz bildet lebhaft glänzende, in Wasser lösliche Prismen. Die Lösung reagiert sauer und wird von Salpetersäure gelb gefällt. Die restierende Mutterlauge ergab neben einer Ausscheidung von weissem Pulver noch einige Krystalle und wurde nicht weiter analysiert.

Demgemäss bildete sich bei der Einwirkung von 4 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. einfachsauren phosphorsauren Kalis zunächst wieder die schon bekannte Verbindung:

$5\,K_2O,\ 2\,P_2O_5,\ 10\,MoO_3,\ +\ 10\,aq$,

sodann ein weisses, mikrokrystallinisches Produkt von der Zusammensetzung:

$$2\,K_2O,\ P_2O_5,\ 4\,MoO_3,$$

und schliesslich eine neue Verbindung von der Zusammensetzung:

$$2\,K_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3,\ 6\,H_2O.$$

Als in

Versuch VIII: die Einwirkung von 6 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. einfachsauren phosphorsauren Kalis

untersucht wurde und demgemäss in Lösung gebracht wurden

19.8 g KH_2PO_4 und
10 g K_2CO_3 und
62.61 g Molybdänsäure

in kleinen Anteilen eingetragen wurden, blieb die Lösung anfänglich farblos, nahm aber schliesslich eine gelbe Farbe an. Die eingetragene Molybdänsäure ging nicht ganz in Lösung, blieb vielmehr in ein gelbes Pulver verwandelt, in der sauer reagierenden Lösung zurück, nach dessen Entfernung sich aus der über Schwefelsäure eingedampften Lösung grosse Krystallaggregate ansetzten, welche nach üblicher Behandlung bei der Analyse ergaben:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.786 g Substanz 0.0703 g = 9.15 pCt. H_2O,
1.3778 g » 0.1256 g = 9.12 » »

Ferner gaben:

0.7141 g Substanz 0.1369 g $Mg_2P_2O_7$ = 12.26 pCt. P_2O_5,
0.5028 g » 0.0964 g » = 12.26 » »
0.8117 g » 0.1561 g » = 12.30 » »
0.7590 g » 0.1456 g » = 12.27 » »
0.736 g » 0.2262 g K_2SO_4 = 16.59 » K_2O,
0.5657 g » 0.1703 g » = 16.26 » »

hieraus K_2O als Pt bestimmt:

= 0.1900 g Pt = 0.16957 g K_2SO_4 = 16.19 pCt. K_2O.

Im Mittel:

62.16 pCt. MoO_3, 12.27 pCt. P_2O_5, 16.44 pCt. K_2O, 9.13 pCt. H_2O.

In einer anderen Probe von ausgesuchten glänzenden Krystallen verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.9825 g Substanz 0.0899 g = 9.15 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.6755 g Substanz 0.2045 g K_2SO_4 = 16.35 pCt. K_2O,
0.73139 g » 0.1376 g $Mg_2P_2O_7$ = 12.32 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 62.18 » MoO_3,

im Verhältnis:

$$MoO_3 : P_2O_5 : K_2O : H_2O$$
$$0.4317 : 0.0864 : 0.1749 : 0.5072$$
$$4.99 : 1.00 : 2.02 : 5.86$$
$$5 : 1.00 : 2 : 6$$

Dies entspricht der Zusammensetzung:

$$5\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 2\,K_2O,\ 6\,H_2O.$$

	Berechnet		Gefunden				
$5\,MoO_3$	720	62.18		62.16		62.18	
P_2O_5	142	12.27	12.26	12.26	12.30	12.27	12.32
$2\,K_2O$	188	16.23	16.59		16.26		16.35
$6\,H_2O$	108	9.32	9.15		9.12		9.15
	1158	100.00	im Mittel 100.00				

Das abgeschiedene gelbe Pulver enthält Phosphorsäure und Kali, die Mutterlauge wurde keiner näheren Untersuchung unterzogen. Es resultierte also auch bei diesem Versuche die neue Verbindung:

$$2\,K_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3,\ 6\,H_2O,$$

während gleichzeitig sich das gelbe, längst bekannte Salz:

$$3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 24\,MoO_3$$

abschied.

Auch als in

Versuch IX: »Einwirkung von 2 Mol. einfachsauren phosphorsauren Kalis und 8 Mol. Molybdänsäure«

dieselben mit einander behandelt wurden und demgemäss:

$$27.2\ g\ KH_2PO_4 \text{ und}$$
$$13.8\ g\ K_2CO_3 \text{ gelöst und}$$
$$115.2\ g \text{ Molybdänsäure}$$

langsam eingetragen wurden, wurde die Säure vollständig aufgenommen. Die klare abfiltrierte Lösung erstarrte beim Einengen über Schwefelsäure zu einer dunkelgrünen, anscheinend homogenen glasigen Masse, die mit Wasser eine trübe Lösung gab, und sich beim Kochen unter Abscheidung eines dicken gelben Pulvers zersetzte. Die kalt bereitete Lösung gab mit Chlorbarium keine Fällung.

C. Einwirkung von normalem phosphorsaurem Kali und Molybdänsäure.

Als im Verhältnis:

$$2\,KH_2PO_4 + 2\,K_2CO_3 + 6\,MoO_3$$

die Stoffe mit einander behandelt wurden, ergab sich, als mehr als 5 Mol. Molybdänsäure eingetragen wurden, eine weisse krystallinische

Ausscheidung, die bei weiterem Behandeln mit Molybdänsäure in eine gelbe Masse überging. Bei weiterem Eintragen von 6 Mol. Molybdänsäure verstärkte sich die Menge des gelben Pulvers bedeutend, während schliesslich eine gelbgefärbte Mutterlauge, die beim Eindampfen noch gelbes Produkt ausschied, zurückblieb.

Zweiter Abschnitt.

Einwirkung der Molybdänsäure auf Natriumphosphate.

A. Einwirkung von Molybdänsäure auf zweifachsaures phosphorsaures Natron.

Versuch X: Einwirkung von 2 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. zweifachsauren phosphorsauren Natrons.

(Verhältnis: $Na_2O : P_2O_5 : 2\,MoO_3$.)

Die Molybdänsäure löste sich hierbei zu einer klaren schwachblauen Flüssigkeit, die beim Einengen über conc. Schwefelsäure zu einer glasartigen Masse erstarrte, welche auch beim Umkrystallisieren keine Krystalle lieferte. Da Chlorammonium mit der wässerigen Lösung keine Fällung gab, wurde die in Wasser gelöste Substanz mit einer kaltgesättigten Lösung desselben versetzt, worauf sich beim Einengen über Schwefelsäure wasserhelle Krystalle ausschieden.

Ihre Analysen ergaben:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

1) 1.0014 g Substanz 0.1710 g NH_3 + H_2O,
2) 0.7473 g » 0.1270 g » »
1) 0.4655 g » gaben 0.2344 g Pt = 0.0879 NH_3,
2) 0.6120 g » » 0.3166 g » = 0.0663 »
1) Es bleiben für H_2O 0.0831 g = 8.29 pCt. H_2O,
2) » » » » 0.0611 g = 8.18 » »
1) Es entspr. ferner 0.2344 g Pt = 13.43 » $(NH_4)_2O$,
2) » » » 0.3116 g » = 13.58 » »
1) 0.4984 g Substanz gaben 0.005 g Na_2SO_4 = 0.44 pCt. Na_2O,
2) 0.6170 g » » 0.0075 g » = 0.53 » »
1) 0.5282 g » » 0.1056 g $Mg_2P_2O_7$ = 12.78 » P_2O_5,
2) 0.5744 g » » 0.115 g » = 12.81 » »
1) MoO_3 als Differenz = 65.06 » MoO_3,
2) » » » = 64.90 » »

1) 0.44 pCt. Na_2O auf $(NH_4)_2O$ umgerechnet 0.37 pCt. $(NH_4)_2O$,
2) 0.53 » » » » » 0.44 » »
1) im ganzen 13.80 pCt. $(NH_4)_2O$,
2) » » 14.02 » »

Auf 100 die Prozente berechnet giebt für:

Analyse I:
8.29 pCt. H_2O,
13.81 » $(NH_4)_2O$,
65.11 » MoO_3,
12.79 » P_2O_5.

Analyse II:
8.19 pCt. H_2O,
14.03 » $(NH_4)_2O$,
64.96 » MoO_3,
12.82 » P_2O_5.

im Mittel:

65.03 pCt. MoO_3, 12.83 pCt. P_2O_5, 13.92 pCt. $(NH_4)_2O$, 8.24 pCt. H_2O,

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	$(NH_4)_2O$	:	H_2O
0.4516	:	0.0902	:	0.2677	:	0.4578
5.01	:	1.00	:	2.96	:	5.07
5	:	1	:	3	:	5

Zusammensetzung:

$5\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,(NH_4)_2O,\ 5\,H_2O.$

		Berechnet	Gefunden	
$5\,MoO_3$	720	64.98	65.11	64.96
P_2O_5	142	12.81	13.81	14.03
$3\,(NH_4)_2O$	156	14.08	12.79	12.82
$5\,H_2O$	90	8.12	8.29	8.19
	1108	99.99	100.00	100.00

Man konnte also annehmen, dass hier die analoge Natronverbindung in der Lösung vorhanden war.

Versuch XI: Einwirkung von 6 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. zweifachsauren phosphorsauren Natrons.

(Verhältnis: $Na_2O : P_2O_5 : 6\,MoO_3$).

30 g NaH_2PO_4 wurden in heissem Wasser gelöst und in die kochende Lösung allmählich 93.91 g Molybdänsäure eingetragen. Die reduzierte, auf dem Wasserbade mit wenig Tropfen Wasserstoffsuperoxyd oxydierte Lösung, schied beim Eindampfen ein gelbes Pulver aus. Die von demselben abgeheberte und filtrierte Mutterlauge erstarrte beim weiteren Einengen, als sie syrupdick geworden war, zu

einem Krystallbrei, welcher aus radial angeordneten, nadelförmigen, seidenglänzenden Krystallen bestand. Die Krystalle wurden nach Möglichkeit durch Absaugen mit der Luftpumpe von der anhaftenden Mutterlauge befreit, auf Thon gestrichen, nach dem Trocknen pulverisiert und analysiert. Die Analysen weisen darauf hin, dass den Krystallen noch Mutterlauge anhaftete.

Sie ergaben:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.8537 g Substanz 0.1449 g = 16.97 g H_2O.

Ferner gaben:

0.5382 g Substanz	0.0717 g	Na_2SO_4	=	5,81 pCt.	Na_2O,
0.5054 g »	0.0713 g	$Mg_2P_2O_7$	=	9.02 »	P_2O_5,
	MoO_3 als Differenz		=	68.20 »	MoO_3.

Hieraus berechnet sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.4736	:	0.0635	:	0.0937	:	0.9428
7.46	:	1	:	1.5	:	14.85
15	:	2	:	3	:	30

Eine andere Probe ergab:

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8254 g Substanz	0.1301 g		=	15.76 pCt.	H_2O,
0.7281 g » gaben	0.0912 g	Na_2SO_4	=	5.47 »	Na_2O,
0.6773 g » »	0.0798 g	$Mg_2P_2O_7$	=	7.54 »	P_2O_5,
	MoO_3 als Differenz		=	71.23 »	MoO_3,

woraus sich das Verhältnis ergiebt:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.4946	:	0.0531	:	0.0882	:	0.8755
9.31	:	1.0	:	1.66	:	16.5
18.6	:	2	:	3.3	:	33

Diese Zahlen zeigen, dass hier keine einheitliche Substanz vorlag, sondern ein Gemenge. Die zur Trockne verdunstete Mutterlauge, in heissem Wasser gelöst, hinterliess einen gelben pulverigen Rückstand. Die klar abfiltrierte Lösung zersetzte sich beim Oxydieren mit Wasserstoffsuperoxyd wiederum unter Abscheidung eines gelben Pulvers. Nach Entfernung desselben und Versetzen mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorkalium, schieden sich beim Eindampfen über conc. Schwefelsäure gelbe Krystalle, gemengt mit solchen von Chlorkalium, ab. Die Analysen der sorgfältig ausgesuchten Krystalle ergaben:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

1) 0.5500 g Substanz 0.0428 g = 7.78 pCt. H_2O,
2) 0.7384 g » 0.0571 g = 7.73 » H_2O.

Ferner gaben:

1) 0.5008 g Substanz 0.0756 g $K_2Na_2SO_4$,

darin sind enthalten:

0.0168 g Na_2SO_4 = 1.46 pCt. Na_2O,
dies entspricht = 2.21 » K_2O,
und 0.0588 g K_2SO_4 = 6.34 » K_2O,
in Summa 8.55 pCt. K_2O.

2) 0.7037 g Substanz 0.1057 g $K_2Na_2SO_4$,

darin sind enthalten:

0.0219 g Na_2SO_4 = 1.35 pCt. Na_2O,
dies entspricht = 2.05 » K_2O,
in Summa 8.48 pCt. K_2O.

1) 0.4703 g Substanz gaben 0.0326 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.47 pCt. P_2O_5,
2) 0.6109 g » » 0.0416 g » = 4.35 » »
1) MoO_3 aus der Differenz = 79.95 » MoO_3,
2) » » » » = 79.58 » »

1) die Prozente auf 100 berechnet = 79.35 pCt. MoO_3,
= 4.43 » P_2O_5,
= 8.48 » K_2O,
= 7.72 » H_2O,

2) die Prozente auf 100 berechnet = 79.58 pCt. MoO_3,
= 4.32 » P_2O_5,
= 8.42 » K_2O,
= 7.67 » H_2O,

das macht im Mittel:

79.47 pCt. MoO_3, 4.38 pCt. P_2O_5, 8.45 pCt. K_2O, 7.69 pCt. H_2O,

woraus sich als Verhältnis ergiebt:

MoO_3	:	P_2O_5	:	K_2O	:	H_2O
0.5518	:	0.0308	:	0.0899	:	0.4272
17.91	:	1.0	:	2.92	:	13.87
18	:	1	:	3	:	14

es ist das Salz also zusammengesetzt:

$18\,MoO_3$, P_2O_5, $3\,K_2O$, $14\,H_2O$,

woraus sich berechnet:

	Berechnet		Gefunden	
$18\,MoO_3$	2592	79.31	79.35	79.58
P_2O_5	142	4.34	4.43	4.32
$3\,K_2O$	282	8.63	8.48	8.42
$14\,H_2O$	252	7.71	7.72	7.67
	3268	99.99	99.98	99.99.

Da $Na_2O : K_2O = 1.35 : 6.34$
$= 0.22 : 0.66$ ist,

liegt also in dem Produkte eine isomorphe Mischung:

$$\left.\begin{array}{l} 2\,(3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3) \\ 3\,(3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3) \end{array}\right\} \text{ vor.}$$

Versuch XII: Einwirkung von 7.2 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. zweifachsauren phosphorsauren Natrons.

(Verhältnis: $Na_2O : P_2O_5 : 7.2\,MoO_3$).

In Lösung wurden gebracht 40 g NaH_2PO_4 mit 150 g MoO_3.

Der Verlauf dieses Versuches war analog dem vorherigen. Auch hier wurde der erwähnte Krystallbrei erhalten, der jedoch, da er syrupös war, durch Absaugen oder Abschleudern nicht von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien war. Er ist in Wasser leicht löslich, wobei, anscheinend etwas schwerer löslich, eine geringe Menge Nadeln zurückbleibt. Das klare Filtrat giebt mit absolutem Alkohol weisse Flocken, die unter dem Mikroskop krystallinisch sind, aber sofort wieder an der Luft zerfliessen.

Durch eine kalt gesättigte Lösung von Chlorkalium wurde es nicht gefällt, jedoch schied sich beim Erhitzen ein gelbes Produkt ab. Chlorbarium giebt keine Fällung.

Als die Lösung mit Chlorkalium umgesetzt wurde, schieden sich beim Eindampfen über Schwefelsäure aus der stark reduzierten Lösung grüne, mit einem mikrokrystallinischem Pulver gemengte Krystalle aus, die durch Abschlemmen von dem beigemengten Pulver befreit werden konnten, aber sich beim Umkrystallisieren aus möglichst wenig kaltem Wasser zersetzten.

Versuch XIII: Einwirkung von 12 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. zweifachsauren phosphorsauren Natrons.

(Verhältnis: $Na_2O : P_2O_5 : 12\,MoO_3$).

20 g NaH_2PO_4 + 1 aq und 125.22 g MoO_3 wurden mit Wasser gekocht, wobei die Molybdänsäure bis auf einen geringen Rückstand aufgenommen wurde. Die, weil reduziert, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierte und in der Wärme eingedampfte Lösung liess wieder geringe Mengen gelben Pulvers fallen, von dem die Mutterlauge abgehebert wurde. Die Mutterlauge konnte über Schwefelsäure zur Syrupsconsistenz eingeengt werden, erst dann schieden sich hellgelbe Krystalle ab, die zwischen Fliesspapier getrocknet, bei der Analyse ergaben:

1) Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.9900 g Substanz 0.1396 g = 14.10 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.4721 g Substanz 0.0527 g Na_2SO_4 = 4.87 pCt. Na_2O,
0.5793 g » 0.0406 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.48 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 76.55 » MoO_3.

hieraus das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5316	:	0.0315	:	0.0785	:	0.7833
16.9	:	1.0	:	2.5	:	24.9
34	:	2	:	5	:	50.

während in einer anderen Probe mit Na_2WO_4 geschmolzen

0.8652 g Substanz 0.1240 g verloren = 14.33 pCt. H_2O,
0.5759 g » gaben 0.0613 g Na_2SO_4 = 4.65 » Na_2O,
0.7212 g » » 0.0538 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.77 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 76.25 » MoO_3,

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5295	:	0.0336	:	0.0750	:	0.7961
15.76	:	1.0	:	2.23	:	23.7
16	:	1	:	2	:	24
32	:	2	:	4	:	48.

Es liegt also auch hier offenbar ein durch die syrupöse Mutterlauge stark verunreinigtes Präparat vor. Die Lösung der Krystalle in Wasser, mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorkalium versetzt und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, zeigt nach kurzer Zeit eine Abscheidung gelber Krystalle, die zwischen Fliesspapier getrocknet, pulverisiert und analysiert, zu den folgenden Resultaten führten:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

1) 0.6006 g Substanz 0.0466 g = 7.75 pCt. H_2O,
2) 0.7384 g » 0.0571 g = 7.73 » »

Ferner gaben:

2) 0.7037 g Substanz 0.1057 g $K_2Na_2SO_4$
darin sind enthalten 0.0838 g K_2SO_4 = 6.43 pCt. K_2O
und 0.0219 g Na_2SO_4 = 1.35 » Na_2O
1.35 pCt. Na_2O entsprechen = 2.05 » K_2O
in Summa 8.48 pCt. K_2O.

1) 0.4734 g Substanz 0.0714 g $K_2Na_2SO_4$
darin sind enthalten 0.0555 g K_2SO_4 = 6.33 pCt. K_2O
und 0.0159 g Na_2SO_4 = 1.47 » Na_2O
1.47 pCt. Na_2O entsprechen = 2.23 » K_2O
in Summa = 8.56 pCt. K_2O.

2) 0.6109 g Substanz gaben 0.0416 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.35 pCt. P_2O_5,
1) 0.4693 g » » 0.0321 g » = 4.38 » »
1) MoO_3 aus der Differenz = 80.07 » MoO_3
2) MoO_3 » » » = 80.14 » »

1) Die Prozente auf 100 berechnet:

79.46 pCt. MoO_3,
4.34 » P_2O_5,
8.49 » K_2O,
7.69 » H_2O.

2) Die Prozente auf 100 berechnet:

79.52 pCt. MoO_3,
4.34 » P_2O_5,
8.42 » K_2O,
7.71 » H_2O,

im Mittel:

79.49 pCt. MoO_3; 4.34 pCt. P_2O_5 : 8.46 pCt. K_2O; 7.70 pCt. H_2O.

im Verhältnis:

$MoO_3 : P_2O_5 : K_2O : H_2O$
0.5520 : 0.0305 : 0.0900 : 0.4278
18.1 : 1.0 : 2.95 : 14.03

also ist das Salz zusammengesetzt:

$18\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,K_2O,\ 14\,H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
18 MoO_3	2592	79.31	79.46	79.52
P_2O_5	142	4.34	4.34	4.34
3 K_2O	282	8.63	8.49	8.42
14 H_2O	252	7.71	7.69	7.71
	3268	99.99	99.98	99.99

und da:

$Na_2O : K_2O = 0.22 : 0.66$

sich verhält, so liegt hier wieder eine isomorphe Mischung vor:

$2\,(3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3)$
$3\,(3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3)$.

In der weiter über Schwefelsäure eingedampften, ursprünglichen, syrupösen Mutterlauge hatten sich homogen aussehende, würfelartige Krystalle ausgeschieden, von denen die Mutterlauge nach Möglichkeit abgesaugt, das Produkt selbst zwischen Fliesspapier getrocknet und analysiert wurde:

1) Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.5770 g Substanz 0.0888 g = 15.39 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.5412 g Substanz 0.0556 g Na_2SO_4 = 4.48 pCt. Na_2O,
0.5625 g » 0.0460 g $Mg_2P_2O_7$ = 5.23 » P_2O_5,
MoO_3 aus der Differenz = 74.90 » MoO_3,

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5208	:	0.0368	:	0.0722	:	0.8550
14.1	:	1.0	:	2	:	23.2
14	:	1	:	2	:	23,

während eine andere Probe, mit Na_2WO_4 geschmolzen, in

1.5284 g Substanz 0.1732 g Verlor = 11.33 pCt. H_2O,
0.5735 g » gaben 0.0527 g Na_2SO_4 = 4.01 » Na_2O,
0.5692 g » » 0.0472 g $Mg_2P_2O_7$ = 5.30 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 79.36 » MoO_3,

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5511	:	0.0373	:	0.0647	:	0.6294
14.77	:	1.0	:	1.73	:	16.89
15	:	1	:	2	:	17

Auch hier hatte sich also wieder ein Gemenge ausgeschieden.

Wie die vorherigen Krystalle, so wurde auch die Lösung dieses Anschusses mit Chlorkalium umgesetzt, worauf sich beim Einengen wieder gelbe Krystalle abschieden, die bei der Analyse ergaben:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

1) 0.8920 g Substanz 0.0690 g = 7.73 pCt. H_2O,
2) 0.9152 g » 0.0704 g = 7.69 » »

Ferner gaben:

1) 0.6771 g Substanz 0.0459 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.34 pCt. P_2O_5,
2) 0.6003 g » 0.0407 g » = 4.33 » »
1) 0.8045 g » 0.1210 g $K_2Na_2SO_4$;

darin sind enthalten 0.0972 g K_2SO_4 = 6.53 » K_2O
und 0.0218 g Na_2SO_4 = 1.36 » Na_2O
1.36 pCt. Na_2O entsprechen = 2.06 » K_2O
in Summa 8.47 pCt. K_2O

1) Die Prozente auf 100 berechnet:

79.58 pCt. MoO_3,
4.31 » P_2O_5,
8.42 » K_2O
79.65 pCt. MoO_3,
4.30 » P_2O_5,
8.41 » K_2O,
7.63 » H_2O,

im Mittel:

79.62 pCt. MoO_3 : 4.30 pCt. P_2O_5, 8.42 pCt. K_2O, 7.66 pCt. H_2O,

im Verhältnis:

$$MoO_3 : P_2O_5 : K_2O : H_2O$$
$$0.5529 : 0.0303 : 0.0896 : 0.4255$$
$$18.2 : 1.0 : 2.96 : 14.04$$
$$18 : 1.0 : 3 : 14$$

es ist also die Verbindung zusammengesetzt:

$$18\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,K_2O,\ 14\,H_2O.$$

	Berechnet		Gefunden	
$18\,MoO_3$	2592	79.31	79.58	79.65
P_2O_5	142	4.34	4.31	4.30
$3\,K_2O$	282	8.63	8.42	8.41
$14\,H_2O$	252	7.71	7.68	7.63
	3268	99.99	99.99	99.99

Das Verhältnis:

$$Na_2O : K_2O \text{ ist wieder}$$
$$0.2 : 0.6,$$

also liegt wieder die isomorphe Mischung:

$$2\,(3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3)$$
$$3\,(3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3) \text{ vor.}$$

In der schliesslich verbleibenden syrupösen Mutterlauge setzten sich die schon früher beobachteten seidenglänzenden Nadeln ab, von denen die Restlauge abgesaugt wurde. Mit Wasser stark verdünnt und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, darauf wieder mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorkalium versetzt, schieden sich dieselben Krystalle aus ihr ab; denn
es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.6006 g Substanz 0.0456 g $= 7.59$ pCt. H_2O,

und ergaben:

0.4693 g » 0.0331 g $Mg_2P_2O_7$ $= 4.51$ » P_2O_5.

Während also bei Versuch X keine dem analogen Versuch II entsprechenden Natronverbindungen isoliert werden konnten, zeigen die Ergebnisse von Versuch XI—XIII, dass auch hier dem Anschein nach keine glatte Bildung der Verbindung:

$$R_2O : P_2O_5 : 6\,MoO_3$$

eintritt, vielmehr, wie bei den Kaliverbindungen, Körper mit höherem Gehalt an Molybdänsäure, diesmal der Reihe:

$$3\,R_2O : P_2O_5 : 18\,MoO_3$$

annähernd, entstehen.

B. Einwirkung der Molybdänsäure auf einfachsaures phosphorsaures Natron.

Versuch XIV: Absättigung von einfachsaurem phosphorsaurem Natron mit Molybdänsäure.

In Lösung gebracht wurden:

$$100 \text{ g } Na_2HPO_4 + 12 \text{ aq.}$$

und, solange Molybdänsäure in kleinen Anteilen eingetragen, bis selbst bei längerem Kochen ein Rückstand blieb. Hierbei hatten sich circa 420 g Molybdänsäure gelöst, was dem Verhältnis:

$$MoO_3 : P_2O_5 : Na_2O$$
$$20 : 1 : 2$$

entsprechen wird.

Die anfänglich farblos bleibende Lösung nahm allmählich eine tiefgelbe Färbung an. Sie war infolge von Reduktion nach dem Erkalten tiefgrün gefärbt und schied nach Entfernung der überschüssigen Molybdänsäure und Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein gelbes Pulver ab, von dem die Mutterlauge abgehebert, während das gelbe Produkt auf Thon getrocknet wurde.

Qualitative Prüfung der Substanz zeigte, dass sie nur Kali enthält. Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8773 g	Substanz	0.0642 g	= 7.28 pCt.	H_2O,
0.4438 g	»	0.0348 g	= 7.73 »	»

Ferner gaben:

0.5563 g	Substanz	0.0573 g	K_2SO_4	= 5.55 »	K_2O,
0.7542 g	»	0.0735 g	»	= 5.25 »	»
0.7542 g	»	0.0414 g	$Mg_2P_2O_7$	= 3.51 »	P_2O_5,

im Mittel:

83.58 pCt. MoO_3 : 3.51 pCt. P_2O_5, 5.41 pCt. K_2O, 7.50 pCt. H_2O, woraus sich als Verhältnis ergiebt:

$$MoO_3 : P_2O_5 : K_2O : H_2O$$
$$0.5800 : 0.0248 : 0.0576 : 0.4167$$
$$23.4 : 1.0 : 2.32 : 16.8.$$

Es lag also eine der früher beschriebenen Kaliverbindungen vor, die ihre Entstehung einem Gehalt des verwendeten Natronphosphats an Kali verdankte.

Die Mutterlauge war wieder stark reducirt. Nach dem Einengen über concentrierter Schwefelsäure krystallisierte ein dunkelgrünes Produkt aus, welches nach dem Pressen zwischen Fliesspapier in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und mit wenig Wasserstoff-

superoxyd oxydiert wurde. Die gelb gefärbte Lösung schied glänzende gelbe Rhomboëder aus, die jedoch beim Trocknen zwischen Fliesspapier teilweise verwitterten.

Analysiert ergaben:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.5646 g Substanz 0.1223 g = 21.66 pCt. H_2O,
0.4655 g » 0.1007 g = 21.63 » »

Es ergaben ferner:

0.5615 g Substanz 0.0587 g Na_2SO_4 = 4.56 pCt. Na_2O,
0.6222 g » 0.0648 g » = 4.54 » »
0.5615 g » 0.0306 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.48 » P_2O_5,
0.6222 g » 0.0337 g » = 3.46 » »

im Mittel:

70.34 pCt. MoO_3 : 3.47 pCt. P_2O_5, 4.55 pCt. Na_2O, 21.64 pCt. H_2O.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.4885	:	0 0244	:	0.0734	:	1.2022
20.0	:	1.0	:	3.0	:	49.2
20	:	1	:	3	:	49

und es wäre das Salz zusammengesetzt:

$$20\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,Na_2O,\ 49\,H_2O.$$

Nach längerem Liegen an der Luft war deutlich zu bemerken, dass auch hier ein Gemenge vorlag. Die gelben Krystalle waren nur stellenweise verwittert. Erst bei weiterem Verdunsten wurde als dritter Anschuss ein homogenes Produkt erhalten.

In einzelnen, sorgfältig ausgesuchten, zwischen Fliesspapier getrockneten, pulverisierten Krystallen ergaben:

0.7647 g Substanz 0.0507 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.24 pCt. P_2O_5,
0.6706 g » 0.0442 g » = 4.21 « »
0.6706 g » 0.0850 g Na_2SO_4 = 5.53 » Na_2O.

Ferner verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

1.0722 g Substanz 0.1444 g = 13.47 pCt. H_2O,
MoO_3 aus der Differenz = 76.79 » MoO_3.

Bei 100° verloren:

1.9193 g Substanz 0.1565 g = 8.15 pCt. H_2O,
bei 120° 1 Stunde 0.1946 g = 10.14 » »
bei 140° 1½ Stunden 0.2105 g = 10.96 » »

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5332	:	0.0296	:	0.0892	:	0.7483
18.0	:	1.0	:	3.0	:	25.2
18	:	1	:	3	:	25

Dies entspricht der Zusammensetzung:

$18\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,Na_2O,\ 25\,H_2O.$

	Berechnet		Gefunden
$18\,MoO_3$	2592	76.91	76.79
P_2O_5	142	4.21	4.21
$3\,Na_2O$	186	5.52	5.53
$25\,H_2O$	450	13.35	13.47
	3370	99.99	100.00

Um die jedenfalls bei diesem Versuche entstehenden anderen Produkte zu fassen, wurde der Versuch mit den gleichen Mengen Phosphat und Molybdänsäure wiederholt und das beim Einengen auf dem Wasserbade sich ausscheidende gelbe Pulver wieder entfernt, worauf die sich nacheinander ausscheidenden Krystalle in zwei schon dem Aeusseren nach von einander verschiedene Teile geteilt und jeder für sich umkrystallisiert wurde. Eine Tabelle soll eine Uebersicht über die analysierten Produkte geben.

I. Ausscheidung:

Gelbes Pulver (nicht analysiert).

II. Fraktion.

Rhomboëder stark verwitternd, wie im vorigen Versuch (in 8 Unterfraktionen zerlegt).

Anschuss II Anschuss IV } analysiert.
» V » VIII }

III. Fraktion:

Mehr säulenförmig ausgebildete Krystalle, die in Wasser weit leichter löslich sind, schwach verwitternd.

(in 5 Unterfraktionen zerlegt.)

Anschuss II Anschuss III
» IV » V und

IV. Mutterlauge

(zur Trockne verdunstet) sind analysiert.

II. Fraktion.

Anschuss I war ein Gemenge der Krystalle mit wenig gelbem Pulver.

Anschuss II. Es verloren durch Schmelzen mit Na_2WO_4:

1.0506 g Substanz 0.2035 g = 19.37 pCt. H_2O,

Ferner gaben:

0.8784 g Substanz 0.0424 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.09 pCt. P_2O_5,
0.9258 g » 0.0730 g Na_2SO_4 = 3.44 » Na_2O
MoO_3 als Differenz berechnet = 74.10 » MoO_3.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

$$\begin{array}{cccc} MoO_3 & : & P_2O_5 & : & Na_2O & : & H_2O \\ 0.5146 & : & 0.0217 & : & 0.055 & : & 1.0761 \\ 23.66 & : & 1.0 & : & 2.56 & : & 49.58 \end{array}$$

und es hat das Salz demnach die Formel:

$$48\,MoO_3,\ 2\,P_2O_5,\ 5\,Na_2O,\ 100\,H_2O.$$

		Berechnet	Gefunden
$48\,MoO_3$	6912	74.28	74.10
$2\,P_2O_5$	284	3.05	3.09
$5\,Na_2O$	310	3.33	3.44
$100\,H_2O$	1800	19.34	19.37
	9306	100.00	100.00

Anschuss IV, sorgfältig pulverisiert, ergab:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.9364 g Substanz 0.1987 g = 21.22 pCt. H_2O
0.5362 g » 0.1123 g = 20.94 » »

Ferner gaben:

0.8697 g Substanz 0.0652 g Na_2SO_4 = 3.27 pCt. Na_2O
0.7944 g » 0.0374 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.01 » P_2O_5
MoO_3 als Differenz berechnet = 72.50 pCt. MoO_3

im Verhältnis:

$$\begin{array}{cccc} MoO_3 & : & P_2O_5 & : & Na_2O & : & H_2O \\ 0.5040 & : & 0.0212 & : & 0.0527 & : & 1.1794 \\ 23.8 & : & 1.0 & : & 2.5 & : & 55.6 \end{array}$$

entsprechend der Zusammensetzung:

$$48\,MoO_3,\ 2\,P_2O_5,\ 5\,Na_2O,\ 111\,H_2O.$$

		Berechnet	Gefunden	
$48\,MoO_3$	6912	72.72	72.50	
$2\,P_2O_5$	284	2.98	3.01	
$5\,Na_2O$	310	3.26	3.27	
$111\,H_2O$	1998	21.02	21.22	20.94
	9504	99.98	100.00	100.00

Anschuss V ergab dieselbe Zusammensetzung wie Anschuss III denn es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.7220 g Substanz 0.1393 g = 19.29 pCt. H_2O
0.6484 g » 0.1252 g = 19.31 » »

Ferner gaben:

0.5754 g Substanz 0.0286 g $Mg_2P_2O_7$ = 3.18 pCt. P_2O_5
0.6644 g » 0.0328 g » = 3.16 » »
0.6995 g » 0.0524 g Na_2SO_4 = 3.27 » Na_2O
MoO_3 als Differenz = 74.26 pCt. MoO_3.

Anschuss VIII ergab:

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

1.0650 g Substanz 0.1464 g = 13.74 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.6214 g Substanz 0.0712 g Na_2SO_4 = 5.00 pCt. Na_2O
0.6927 g » 0.0462 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.27 » P_2O_5
MoO_3 aus der Differenz = 76.99 pCt. MoO_3.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5347	:	0.0301	:	0.0806	:	0.7633
17.76	:	1.0	:	2.67	:	25.35
18	:	1	:	(3 — x)	:	(25 + x)

und auf die Formel:

$18\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,Na_2O,\ 25\,H_2O$

berechnet.

		Berechnet	Gefunden
$18\,MoO_3$	2592	76.91	76.99
P_2O_5	142	4.21	4.27
$3\,Na_2O$	186	5.52	5.00
$25\,H_2O$	450	13.35	13.74
	3370	99.99	100.00

III. Fraktion.

Anschuss II ergab:

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8660 g Substanz 0.1190 g = 13.74 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.7552 g Substanz 0.0870 g Na_2SO_4 = 5.03 pCt. Na_2O
0.6568 g » 0.0445 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.33 » P_2O_5
MoO_3 aus der Differenz = 76.90 pCt. MoO_3.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5340	:	0.0305	:	0.0811	:	0.7633
17.5	:	1.0	:	2.66	:	25.0
18	:	1	:	(3 — x)	:	(25 + o).

Es käme dem Salze mithin die Formel zu:

$18\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,Na_2O,\ 25\,H_2O,$

woraus sich berechnet:

		Berechnet	Gefunden
$18\,MoO_3$	2592	76.91	76.90
P_2O_5	142	4.21	4.33
$3\,Na_2O$	186	5.52	5.03
$25\,H_2O$	450	13.35	13.74
	3370	99.99	100.00

Anschuss III.

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8745 g Substanz 0.1194 g = 13.65 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.6727 g Substanz 0.0765 g Na_2SO_4 = 4.96 pCt. Na_2O
0.8502 g » 0.0570 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.29 » P_2O_5
MoO_3 aus der Differenz = 77.10 pCt. MoO_3,

entsprechend der Zusammensetzung von Anschuss II:

$18\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,Na_2O,\ 25\,H_2O.$

Anschuss IV.

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.6428 g Substanz 0.088 g = 13.69 pCt. H_2O
0.7540 g » 0.104 g = 13.79 » »

Ferner gaben:

0.8282 g Substanz 0.0555 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.28 pCt. P_2O_5
0.7074 g » 0.0475 g » = 4.29 » »
0.7268 g » 0.0785 g Na_2SO_4 = 4.71 » Na_2O
0.7308 g » 0.0788 g » = 4.71 » »
MoO_3 als Differenz = 77.32 pCt. MoO_3
» » » = 77.21 » »

im Mittel:

77.26 pCt. MoO_3; 4.71 pCt. Na_2O; 4.29 pCt. P_2O_5; 13.74 pCt. H_2O,

entsprechend der Zusammensetzung der vorigen Anschüsse.

Anschuss V ergab:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.7234 g Substanz 0.1006 g = 13.91 pCt. H_2O
0.8466 g » 0.1176 g = 13.89 » »

Ferner gaben:

0.8909 g Substanz 0.0595 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.27 pCt. P_2O_5
0.8935 g » 0.0586 g » = 4.19 » »
0.7712 g » 0.0755 g Na_2SO_4 = 4.28 » Na_2O
0.6817 g » 0.0688 g » = 4.41 » »
MoO_3 als Differenz = 77.54 pCt. MoO_3
» » » = 77.51 » MoO_3,

im Mittel:

77.53 pCt. MoO_3; 4.23 pCt. P_2O_5; 4.34 pCt. Na_2O; 13.90 pCt. P_2O_5, entsprechend der Formel:

$$18\,MoO_3,\ P_2O_5,\ (3-x)\,Na_2O,\ (25+x)\,H_2O.$$

Letzte Mutterlauge (zur Trockne verdunstet).

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.6093 g Substanz 0.0991 g = 16.26 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.7502 g Substanz 0.0623 g $Mg_2P_2O_7$ = 5.31 pCt. P_2O_5
0.7630 g » 0.0187 g Na_2SO_4 = 1.07 » Na_2O
MoO_3 aus der Differenz = 77.36 pCt. MoO_3.

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5372	:	0.0374	:	0.0173	:	0.9033
31.05	:	2.16	:	1.0	:	52.21
31	:	2	:	1	:	52

In der Mutterlauge war also neben Natronsalz die freie Säure vorhanden, und es zeigen diese Ergebnisse, dass neben dem Natronsalze:

$$(3-x)\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3,\ +(a+x)\,aq$$

Verbindungen mit wechselndem Wassergehalt von der Zusammensetzung:

$$5\,Na_2O,\ 2\,P_2O_5,\ 48\,MoO_3 + x\,aq$$

auftreten. Da beim Eintragen der Molybdänsäure in die Lösung des Phosphates dieselbe zunächst farblos erschien, wurde in

Versuch XV: die Einwirkung von 2 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. einfachsauren phosphorsauren Natrons

(Verhältnis: $2\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 2\,MoO_3$)

untersucht, und zwar schieden sich dick-prismatische Krystalle ab, die an der Luft Neigung zum Zerfliessen zeigten.

Analyse:

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8800 g Substanz 0.1708 g = 19.41 pCt. H_2O,
0.7530 g » gaben 0.1292 g $Mg_2P_2O_7$ = 10.97 pCt. P_2O_5,
0.4122 g » » 0.1350 g Na_2SO_4 = 14.29 » Na_2O,
MoO_3 als Differenz = 55.33 » MoO_3.

Es verloren ferner:

0.9158 g Substanz 0.1779 g = 19.42 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

1.0886 g Substanz 0.3560 g Na_2SO_4 = 14.28 pCt. Na_2O,
1.1180 g » 0.193 g $Mg_2P_2O_7$ = 11.04 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 55.26 » MoO_3,

im Verhältnis:

$$MoO_3 : P_2O_5 : Na_2O : H_2O$$
$$0.3842 : 0.0772 : 0.2305 : 1.0783$$
$$5 : 1 : 3 : 14$$

es kommt dem Salze also die Formel zu:

$$5\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,Na_2O,\ 14\,H_2O$$

	Berechnet		Gefunden	
$5\,MoO_3$	720	55.38	55.53	55.26
P_2O_5	142	10.92	10.97	11.04
$3\,Na_2O$	186	14.31	14.29	14.28
$14\,H_2O$	252	19.38	19.41	19.42
	1300	99.99	100.00	

Nachdem sich bei weiterem Eindampfen Krystalle abschieden, die von der anhaftenden syrupösen Lauge nicht ohne Zerfliessen derselben getrennt werden konnten, ergab die Endmutterlauge keine weiteren Krystalle.

Sie wurde stark verdünnt:

Es gaben 10 ccm 0.3714 g Substanz,
» » » 0.0134 g MoO_3 = 3.61 pCt. MoO_3,
» » » 0.3126 g Na_2SO_4 = 36.74 » Na_2O,
» » » 0.3483 g $Mg_2P_2O_7$ = 59.98 » P_2O_5,

im Verhältnis:

$$MoO_3 : P_2O_5 : Na_2O$$
$$0.0251 : 0.4224 : 0.5926$$
$$1.0 : 17 : 23.6$$

Dies entspricht der Zusammensetzung:

$$MoO_3,\ 17\,P_2O_5,\ 24\,Na_2O.$$

	Berechnet		Gefunden
MoO_3	144	3.56	3.61
$17\,P_2O_5$	2414	59.66	59.98
$24\,Na_2O$	1488	36.77	36.74
	4046	99.99	100.33

Es bildete sich analog dem Versuch VI hier die bisher unbekannte Natronverbindung:

$$3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3,\ 14\,H_2O,$$

während das entsprechende Salz:

$$5\,Na_2O,\ 2\,P_2O_5,\ 10\,MoO_3$$

nicht erhalten werden konnte.

In der Mutterlauge hinterblieb anscheinend ein Gemenge von

$$Na_2HPO_4 \text{ und } NaH_2PO_4$$

neben dem Salz:

$$3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3,$$

denn es ist:

$$5\,(MoO_3,\ 17\,P_2O_5,\ 24\,Na_2O),$$
$$5\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,Na_2O,$$

und

$$84\,P_2O_5,\ 117\,Na_2O,$$

annähernd:

$$\left.\begin{matrix}80 : 120\\ = 2 : 3\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}2\,Na_2O,\ P_2O_5,\\ +\\ Na_2O,\ P_2O_5.\end{matrix}$$

Versuch XVI: Einwirkung von 4 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. einfachsauren phosphorsauren Natrons.

(Verhältnis: $2\,Na_2O : P_2O_5 : 4\,MoO_3$.)

In Lösung gebracht wurden 100 g $Na_2HPO_4 + 12$ aq und 80.45 g Molybdänsäure in die kochende Phosphatlösung allmählich eingetragen. Die klare Lösung wurde, um zu besser ausgebildeten Produkten als bei dem vorhergehenden Versuche zu gelangen, nach dem Erkalten mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorkalium versetzt, wobei sich momentan ein dickes weisses, sich jedoch bei starker Verdünnung sowie beim Erhitzen wieder lösendes Pulver ausschied. Beim Eindampfen über conc. Schwefelsäure schieden sich glasartige Nadeln, die Chlor enthielten und daher nicht analysiert wurden, aus, während schliesslich aus der Mutterlauge beim Einengen gut ausgebildete chlorfreie Krystalle erhalten wurden.

Analyse:

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8918 g Substanz 0.0842 g = 9.40 pCt. H_2O,

das angewendete Na_2WO_4 enthielt 0.004 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.8198 g Substanz 0.1645 g $Mg_2P_2O_7$ = 12.83 pCt. P_2O_5,
0.8198 g » 0.2554 g $K_2Na_2SO_4$,
0.8198 g » 0.1448 g Pt.

Dies entspricht 0.1292 g K_2SO_4 = 8.51 pCt. K_2O,
Rest 0.1262 g Na_2SO_4 = 6.73 » Na_2O,
MoO_3 als Differenz = 62.53 » MoO_3.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

MoO_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O	H_2O
0.4392	0.0903	0.1085	0.0905	0.5222
4	0.8	1.0	1.0	5.78
5	1	1	1	6.

Dies entspricht der Zusammensetzung:

$5MoO_3$, P_2O_5, K_2O, Na_2O, $6H_2O$.

		Berechnet	Gefunden
$5MoO_3$	720	63.94	62.53
P_2O_5	142	12.61	12.83
Na_2O	62	5.51	6.73
K_2O	94	8.35	8.51
$6H_2O$	108	9.59	9.40
	1126	100.00	100.00.

Auch hier war also eine der neugefundenen Kaliverbindung entsprechende Natron-Kaliverbindung entstanden.

Versuch XVII: Einwirkung von 6 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. einfachsauren phosphorsauren Natrons.

(Verhältnis: $2\,Na_2O : P_2O_5 . 6\,MoO_3$).

In Lösung wurden gebracht:

20 g Na_2HPO_4 + 12 aq und 24.135 g MoO_3.

Die Molybdänsäure wurde in kleinen Teilen eingetragen, wobei die im Absättigungsversuch beobachteten Erscheinungen wieder auftraten.

Nach Entfernung des sich beim Einengen ausscheidenden Pulvers setzten sich Krystalle ab, und bei weiterem Eindampfen über Schwefelsäure wies die Mutterlauge gelbe Nadeln auf; jedoch wurde dieser Versuch nicht weiter verfolgt.

Versuch XVIII: Einwirkung von 12 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. einfachsauren phosphorsauren Natrons.

In der gelben oxydierten Lösung zeigten sich die Rhomboëder des Absättigungsversuches.

Da der nächste Versuch:

XIX: »Einwirkung von 16 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. einfachsauren phosphorsauren Natrons«

denselben Verlauf und augenscheinlich dieselben Produkte lieferte, so wurde von letzterem eine grössere Quantität dargestellt.

In Lösung gebracht wurden:

40 g Na_2HPO_4 + 12 aq und 128.6 g Molybdänsäure.

Von den erhaltenen Produkten wurde ein Mittelanschuss der Analyse unterworfen:

In einer pulverisierten Durchschnittsprobe verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.5901 g Substanz 0.0807 g = 13.67 pCt. H_2O
0.4518 g » 0.0622 g = 13.77 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.5901 g	Substanz	0.0346 g	$Mg_2P_2O_7$	= 4.23 pCt. P_2O_5.
0.3838 g	»	0.0262 g	»	= 4.37 pCt. P_2O_5.
0.4266 g	»	0.0559 g	Na_2SO_4	= 5.72 pCt. Na_2O.

im Mittel:

76.26 pCt. MoO_3; 4.30 pCt. P_2O_5; 5.72 pCt. Na_2O; 13.72 pCt. H_2O.

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5282	:	0.0302	:	0.0922	:	0.7622
17.49	:	1.0	:	3.05	:	25.24
18	:	1.0	:	3	:	25

also hat das Salz die Formel:

$$18MoO_3, P_2O_5, 3Na_2O, 25H_2O.$$

	Berechnet		Gefunden	
$18MoO_3$	2592	76.71	76.26	
P_2O_5	142	4.20	4.23	4.37
$3Na_2O$	186	5.50	5.72	
$25H_2O$	459	13.58	13.67	13.77
	3379	99.99.		

Auch hier war also ein Natronsalz der Reihe $3R_2O, P_2O_5, 18Mo_3O_3$ entstanden.

C. Einwirkung der Molybdänsäure auf neutrales Natriumphosphat.

Versuch XX: Absättigung von neutralem Natriumphosphat mit Molybdänsäure.

In eine kochende Lösung von neutralem Natriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12$ aq, wurde in kleinen Anteilen Molybdänsäure bis zur Sättigung eingetragen. Hierbei blieb die Lösung zunächst farblos, färbte sich aber allmählich gelb, welche Färbung in Folge von Reduktion in grün überging. Nach Filtration der überschüssigen Molybdänsäure und Oxydation mit wenig Tropfen Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme, wurde zunächst auf dem Wasserbade, dann über conc. Schwefelsäure eingeengt. Von einer geringen Menge gelben Pulvers, welches sich beim Erkalten wiederum ausschied, wurde die Mutterlauge nach dem Absetzen abgehebert, während das Produkt auf Thon getrocknet wurde.

Nach weiterem Eindampfen über conc. Schwefelsäure bildete sich zuerst noch eine geringe Menge gelben Pulvers, nach dessen Entfernung sich eine gelbe, undeutlich krystallinische Masse, die durch Abpressen von der Mutterlauge möglichst befreit wurde, ausschied.

Die Analyse ergab:
Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.6491 g	Substanz	0.1346 g H_2O	=	20.73 pCt. H_2O
0.4065 g	» gaben	0.0188 g $Mg_2P_2O_7$	=	2.95 pCt. P_2O_5
0.3406 g	» »	0.0398 g Na_2SO_4	=	5.10 pCt. Na_2O.

Hieraus berechnet sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.4946	:	0.0208	:	0.0822	:	1.1517
23.8	:	1.0	:	3.95	:	55.37
24	:	1	:	4	:	55

Aus der reducierten Mutterlauge schied sich ein Produkt gelblichgrüner Krystalle aus, die, analysiert ergaben:
Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8416 g	Substanz	0.1332 g H_2O	=	15.82 pCt. H_2O
0.4424 g	» gaben	0.025 g $Mg_2P_2O_7$	=	3.61 pCt. P_2O_5
0.2938 g	» »	0.0430 g Na_2SO_4	=	6.38 pCt. Na_2O
		Molybdänsäure als Differenz	=	74.19 pCt. MoO_3.

Hieraus berechnet sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5152	:	0.0254	:	0.1029	:	0.8788
20.3	:	1.0	:	4.1	:	34.5
20	:	1	:	4	:	34

Die mit wenig Tropfen Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme reoxydierte Mutterlauge schied gelbe Rhomboëder aus, die sich unzersetzt hielten und bei der Analyse ergaben:
Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

1.0296 g	Substanz	0.1418 g	=	13.78 pCt. H_2O
0.7398 g	»	0.1024 g	=	13.84 pCt. H_2O
		im Mittel	=	13.81 pCt. H_2O
0.5941 g	Substanz gaben	0.0387 g $Mg_2P_2O_7$	=	4.16 pCt. P_2O_5
0.7096 g	» »	0.0901 g Na_2SO_4	=	5.59 pCt. Na_2O
		MoO_3 als Differenz	=	76.44 pCt. MoO_3

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.5130	:	0.0293	:	0.0901	:	0.7655
18.1	:	1.0	:	3.1	:	26.1
18	:	1	:	3	:	26

und es käme dem Salze die Zusammensetzung zu:

$18\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,Na_2O,\ 26\,H_2O.$

		Berechnet	Gefunden
18 MoO_3	2592	76.50	76.44
P_2O_5	142	4.19	4.16
3 Na_2O	186	5.49	5.59
26 H_2O	468	13.81	13.78 13.84
	3388	99.99	99.97

Es hatte sich also auch hier das Salz der Reihe:

$$3\,R_2O : P_2O_5 : 18\,MoO_3.$$

gebildet.

Die Lösung bleibt beim Eintragen der Molybdänsäure auch hier anfänglich farblos, wurde erst dann gelb.

Es wurde daher in

Versuch XXI: die Einwirkung von 2 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. neutralen phosphorsauren Natrons

(Verhältnis: 3 Na_2O, P_2O_5. 2 MoO_3)

untersucht.

In Lösung wurden

30 g Na_3PO_4 + 12 aq und 11.34 g MoO_3

gebracht.

Die wasserklare, nach dem Eindampfen getrübte Lösung wurde nach Entfernung des weissen Niederschlages über conc. Schwefelsäure eingeengt und lieferte Krystalle, die zwischen Fliesspapier getrocknet wurden.

Ihre Analyse führte zu folgendem Ergebnis:

Durch Schmelzen mit Na_2WO_4 verloren:

0.2929 g Substanz 0.1786 g = 60.97 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.1973 g Substanz 0.0844 g Na_2SO_4 = 18.68 pCt. Na_2O,
0.2444 g » 0.0766 g $Mg_2P_2O_7$ = 20.05 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 0.30 » MoO_3,

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
—	:	0.1412	:	0.30129	:	3.3872
—	:	1.0	:	2.1	:	24
—	:	1	:	2	:	24

und es kommt dem Salze daher die Zusammensetzung:

P_2O_5, 2 Na_2O, 24 H_2O, oder Na_2HPO_4 + 12 aq zu.

Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge trübte sich dieselbe unter Ausscheidung eines weissen mikrokrystallinischen Pulvers, welches auf Thon getrocknet wurde. Die geringe verbleibende Mutterlauge wurde nicht analysiert.

Die Analyse ergab:

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.8320 g Substanz 0.1532 g = 18.41 pCt. H_2O,
1.1408 g » 0.2112 g = 18.51 » »

Ferner gaben:

0.6826 g Substanz 0.2970 g Na_2SO_4 = 19.00 pCt. Na_2O,
0.5508 g » 0.2362 g » = 18.71 » »
0.6131 g » 0.0694 g $Mg_2P_2O_7$ = 7.24 » P_2O_5
0.6698 g » 0.076 g » = 7.26 » »

Im Mittel ergeben sich die Prozente:
55.43 pCt. MoO_3, 7.25 pCt. P_2O_5, 18.85 pCt. Na_2O, 18.46 pCt. H_2O,
im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.3849	:	0.0510	:	0.3040	:	1.0255
7.5	:	1.00	:	5.96	:	20.1
15	:	2	:	12	:	40

und es entspräche dem Salze demnach die Zusammensetzung:

15 MoO_3, 2 P_2O_5, 12 Na_2O, 40 H_2O.

		Berechnet	Gefunden	
15 MoO_3	2160	55.27	55.35	55.52
2 P_2O_5	284	7.27	7.24	7.26
12 Na_2O	744	19.04	19.00	18.71
40 H_2O	720	18.42	18.41	18.51
	3908	100.00	100.00	100.00

Unter dem Mikroskop konnte man erkennen, dass man es hier mit einem Gemenge von Nadeln und Blättchen zu thun hatte, also keine einheitliche Verbindung vorlag.

Versuch XXII: Einwirkung von 2 Mol. normalen Natriumphosphats auf 4 Mol. Molybdänsäure.
(Verhältnis: 3 Na_2O, P_2O_5, 4 MoO_3).

Es wurden 25 g Na_3PO_4 + 12 aq in wässeriger Lösung mit 18.9 g Molybdänsäure digeriert. Die Aufnahme der Molybdänsäure ging schnell von statten.

Nach dem Eindampfen zeigte die Lösung eine geringe Trübung, nach deren Entfernung durch Filtration, sich beim Einengen über conc. Schwefelsäure wasserhelle Krystalle ausschieden, deren Analyse ergab:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.3888 g Substanz 0.2360 g = 60.70 pCt. H_2O,
0.2574 g » gaben 0.1122 g Na_2SO_4 = 19.03 » Na_2O,
0.2836 g » » 0.0848 g $Mg_2P_2O_7$ = 19.13 » P_2O_5,
MoO_3 aus der Differenz = 1.14 » MoO_3.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
—	:	0.1347	:	0.3069	:	3.3722
—	:	1.0	:	2.2	:	25.70

und käme dem Salze die Formel:

$$P_2O_5,\ 2\,Na_2O,\ 25\,H_2O,\ \text{oder}$$
$$Na_2HPO_4 + 12\ aq\ \text{zu.}$$

Auch hier hatte sich also das Dinatriumphosphat gebildet.

Es kommt jedoch auf die Art und Weise des Eindampfens an, denn bei Wiederholung dieses Versuches wurden verfilzte Nadeln erhalten, deren Analysen ergaben:

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

1.5536 g Substanz 0.3739 g = 24.06 pCt. H_2O,
1.1553 g » 0.2673 g = 23.14 » »

Ferner gaben:

0.7739 g	Substanz	0.1428 g	$Mg_2P_2O_7$	=	11.80 pCt.	P_2O_5,
0.6114 g	»	0.1108 g	»	=	11.59 »	»
0.8278 g	»	0.2952 g	Na_2SO_4	=	15.57 »	Na_2O,
0.7298 g	»	0.2474 g	»	=	14.80 »	»
		MoO_3 als Differenz		=	48.57 »	MoO_3,
		MoO_3 als Differenz		=	50.47 »	»

im Mittel:

49.52 pCt. MoO_3, 11.69 pCt. P_2O_5, 15.18 pCt. Na_2O, 23.60 pCt. H_2O.

Hieraus berechnet sich das Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.3429	:	0.0823	:	0.2449	:	1.3111
4.16	:	1.0	:	2.97	:	15.93
4	:	1	:	3	:	16

und es entspräche dem Salze demnach die Zusammensetzung:

$$4\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,Na_2O,\ 16\,H_2O.$$

		Berechnet		Gefunden	
$4\,MoO_3$	576	48.23		48.57	50.47
P_2O_5	142	11.91		11.80	11.59
$3\,Na_2O$	186	15.69		15.57	14.80
$16\,H_2O$	288	24.16		24.06	23.14
	1192	99.99		100.00	100.00.

Bei weiterem Einengen über conc. Schwefelsäure lieferte die Mutterlauge abgestumpfte, stark lichtbrechende Säulen, die bei der Analyse ergaben:

Es verloren beim Schmelzen mit Na_2WO_4:

0.7647 g Substanz 0.1483 g = 19.39 pCt. H_2O,
0.8130 g » 0.1581 g = 19.44 » »

Ferner gaben:

0.4205 g Substanz 0.1384 g Na_2SO_4 = 14.37 pCt. Na_2O,
0.5290 g » 0.1736 g » = 14.33 » »
0.4853 g » 0.0829 g $Mg_2P_2O_7$ = 10.93 » P_2O_5,
0.7570 g » 0.1290 g » = 10.90 » »
1) MoO_3 aus der Differenz = 55.31 » MoO_3,
2) » » » » = 55.33 » »

im Mittel:

55.32 pCt. MoO_3, 10.92 pCt. P_2O_5, 14 35 pCt. Na_2O, 19.41 H_2O,

im Verhältnis:

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.3842	:	0.0769	:	0.2314	:	1.0783
5.0	:	1.0	:	3.0	:	14.0,

wonach dem Salze die Formel entspricht:

$5\,MoO_3,\ P_2O_5,\ 3\,Na_2O,\ 14\,H_2O.$

	Berechnet		Gefunden	
$5\,MoO_3$	720	55.38	55.31	55.33
P_2O_5	142	10.92	10.93	10.90
$3\,Na_2O$	186	14.31	14.37	14.33
$14\,H_2O$	252	19.38	19.39	19.44
	1300	99.99	100.00	100.00.

Die syrupöse Mutterlauge erstarrte zu einer glasigen Masse, die jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Als schliesslich in

Versuch XXIII: die Einwirkung von 2 Mol. normalen phosphorsauren Natrons auf 6 Mol. Molybdänsäure

(Verhältnis: $3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 6\,MoO_3$)

untersucht und zu diesem Zwecke

$35\,g\ Na_3PO_4 + 12\,aq$

in Lösung gebracht und 39.69 g Molybdänsäure eingetragen wurden, löste sich die Molybdänsäure schnell auf und die in der Hitze eingeengte Lösung lieferte beim Stehen über conc. Schwefelsäure einen syrupösen Brei, aus dem sich die im vorherigen Versuch beobachteten verfilzten Nadeln ausschieden. Die anhaftende syrupöse Mutterlauge war nicht vollständig von den Krystallen zu entfernen.

Die Analyse ergab:

Es verloren mit Na_2WO_4 geschmolzen:

0.6520 g Substanz 0.1290 g = 19.78 pCt. H_2O.

Ferner gaben:

0.4141 g Substanz 0.130 g Na_2SO_4 = 13.70 pCt. Na_2O,
0.3964 g » 0.0746 g $Mg_2P_2O_7$ = 12.04 » P_2O_5,
MoO_3 als Differenz = 54.48 » MoO_3

MoO_3	:	P_2O_5	:	Na_2O	:	H_2O
0.3783	:	0.0848	:	0.2209	:	1.0988
4.46	:	1.0	:	22.60	:	12.95
8.92	:	2.0	:	5.2	:	26

Dies entspricht der Zusammensetzung:

$$9\,MoO_3,\ 2\,P_2O_5,\ 5\,Na_2O,\ 26\,H_2O.$$

Auch hier schien ein Gemenge vorzuliegen, denn beim Umkrystallisieren wurden die glänzenden Krystalle:

$$3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3,$$

erhalten.

Eine Wasserbestimmung zeigte deren Uebereinstimmung mit denen des vorigen Versuches, denn es ergaben:

1.0072 g Substanz 0.1972 g = 19.57 pCt. H_2O.

Die Ergebnisse aus den in Vorstehendem geschilderten Versuchen sollen zuerst in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst werden.

No. des Versuches	Einwirkungen		Erhaltene Produkte. I.	II.	III.	IV.
I.	K_2O, P_2O_5	$1\,MoO_3$	$3\,K_2O, 2\,P_2O_5, 4\,MoO_3$ + aq	$4\,K_2O, 3\,P_2O_5, 4\,MoO_3$ + aq	KH_2PO_4	H_3PO_4
II.	K_2O, P_2O_5	$2\,MoO_3$	$3\,K_2O, 2\,P_2O_5, 6\,MoO_3$ + aq	$K_2O, P_2O_5, 2\,MoO_3$ + aq	KH_2PO_4	H_3PO_4
III.	K_2O, P_2O_5	$3\,MoO_3$	gelbes Produkt	$4\,K_2O, 3\,P_2O_5, 10\,MoO_3$ + aq	glasige Masse	—
IV.	K_2O, P_2O_5	$6\,MoO_3$	gelbe Lösung		—	—
V.	K_2O, P_2O_5	$12\,MoO_3$	freie Säure isoliert		—	—
VI.	$2\,K_2O, P_2O_5$	$2\,MoO_3$	$5\,K_2O, 2\,P_2O_5, 10\,MoO_3$ + aq	$2\,K_2O, P_2O_5, 5\,MoO_3$ + aq	K_2HPO_4	—
VII.	$2\,K_2O, P_2O_5$	$4\,MoO_3$	$5\,K_2O, 2\,P_2O_5$ + $10\,MoO_3$ + aq	$2\,K_2O, P_2O_5, 4\,MoO_3$ + aq	$2\,K_2O, P_2O_5, 5\,MoO_3$ + aq	—
VIII.	$2\,K_2O, P_2O_5$	$6\,MoO_3$	gelbe Lösung		$2\,K_2O, P_2O_5, 5\,MoO_3$ + aq	$3\,K_2O, P_2O_5, 24\,MoO_3$ + aq
IX.	$2\,K_2O, P_2O_5$	$8\,MoO_3$	gelbe Lösung, glasige Masse			—
IX a.	K_3PO_4	$1–6\,MoO_3$	bei mehr als 5 Mol. MoO_3 gelbe Lösung			—

Kalisalze

(Fortsetzung umstehend.)

X.	Na_2O, P_2O_5	$2MoO_3$	nicht krystallisierbar, mit $(NH_4)Cl$ umgesetzt			$3(NH_4)_2O, P_2O_5, 5MoO_3 + aq$	Natronsalze
XI.	Na_2O, P_2O_5	$6MoO_3$	gelbe Lösung mit KCl umgesetzt		$3K_2O.P_2O_5, 18MoO_3 + aq$	isomorphe Mischung $2(3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3)$ $3(3K_2O, P_2O_5, 18MoO_3)$	
XII.	Na_2O, P_2O_5	$7{,}2MoO_3$	gelbe Lösung	—	—		
XIII.	Na_2O, P_2O_5	$12MoO_3$	gelbe Lösung mit KCl umgesetzt		$3K_2O, P_2O_5, 18MoO_3 + aq$	isomorphe Mischung $2(3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3)$ $3(3K_2O, P_2O_5, 18MoO_3)$	
XIV.	$2Na_2O, P_2O_5$	mit MoO_3 abgesättigt	$3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3 + aq$	$5Na_2O, 2P_2O_5, 48MoO_3 + aq$	freie Säure	—	
XV.	$2Na_2O, P_2O_5$	$2MoO_3$	$3Na_2O, P_2O_5, 5MoO_3 + aq$	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	—	
XVI.	$2Na_2O.P_2O_5$	$4MoO_3$	mit KCl umgesetzt		$K_2O, Na_2O, P_2O_5, 5MoO_3 + aq$	—	
XVII.	$2Na_2O, P_2O_5$	$6MoO_3$	—	—	—	—	
XVIII.	$2Na_2O.P_2O_5$	$12MoO_3$	gelbe Lösungen		$3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3 + aq$	—	
XIX.	$2Na_2O, P_2O_5$	$16MoO_3$	—	—	—	—	
XX.	Na_3PO_4	mit MoO_3 abgesättigt	$3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3 + aq$	—	—	—	
XXI.	$3Na_2O, P_2O_5$	$2MoO_3$	Na_2HPO_4	Gemenge von weissen Produkten		—	
XXII.	$3Na_2O, P_2O_5$	$4MoO_3$	Na_2HPO_4	» » » »		$3Na_2O, P_2O_5, 5MoO_3 + aq$	
XXIII.	$3Na_2O, P_2O_5$	$6MoO_3$	gelbe Lösung	$3Na_2O, P_2O_5, 5MoO_3 + aq$	—	—	

Während wie in dem geschichtlichen Theil entwickelt, die sog. phosphormolybdänsauren Salze stets durch Einwirkung der auf besonderem Wege dargestellten Phosphormolybdänsäure auf berechnete Mengen der Basen erhalten wurden, gelingt es, wie aus den Ergebnissen des experimentellen Teiles ersichtlich, sämtliche Verbindungen, die bisher bekannt waren, durch einfaches Kochen von Phosphaten des Kaliums und des Natriums mit Molybdänsäure darzustellen.

Hierbei tritt der bemerkenswerte Umstand ein, dass, sobald als mehr als eine bestimmte Menge Molybdänsäure auf 1 Mol. Phosphorsäure in Wirksamkeit treten, gelbe Verbindungen entstehen, die der Reihe

$$3\,R_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3 \text{ oder } 3\,R_2O,\ P_2O_5,\ 24\,MoO_3$$

angehören.

Lässt man Molybdänsäure auf das Salz KH_2PO_4 einwirken, so tritt, wenn mehr als 1 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. KH_2PO_4 einwirkt, die Bildung der gelben Verbindung ein. Bis zu 1 Mol. Molybdänsäure entstehen weisse Produkte von wechselnder Zusammensetzung, welche bei dem Versuch:

$$K_2O : P_2O_5 : MoO_3, \text{ also}$$
$$KH_2PO_4 + {}^1/_2 \text{ Mol. } MoO_3$$

folgende Zusammensetzung haben:

$$3\,K_2O,\ 2\,P_2O_5,\ 4\,MoO_3,\ 19\,H_2O,$$
$$4\,K_2O,\ 3\,P_2O_5,\ 4\,MoO_3,\ 12\,H_2O,$$

(es sind dies bisher unbekannte Verbindungen), worauf dann aus der Mutterlauge unzersetztes KH_2PO_4 auskrystallisiert und Phosphorsäure zurückbleibt.

Es ist hier also nicht alles angewendete Kaliumphosphat in die Reaktion eingetreten.

Aehnlich sind auch die Resultate des Versuches:

$$K_2O,\ P_2O_5,\ 2\,MoO_3$$
$$(KH_2PO_4 + 1 \text{ Mol. } MoO_3),$$

wobei gleichfalls neben unzersetztem Kaliumphosphat und Phosphorsäure ein bisher unbekannter Körper:

$$3\,K_2O,\ 2\,P_2O_5,\ 6\,MoO_3,\ 22\,H_2O \text{ oder } 25\,H_2O$$

und ein weiter gleichfalls neuer von der einfachen Zusammensetzung:

$$K_2O,\ P_2O_5,\ 2\,MoO_3,\ 13\,H_2O$$

entsteht, ein Ergebnis, welches bei diesem Versuche vollständig den bei den Arsenmolybdaten gemachten Erfahrungen entspricht.

Wirkt mehr als 1 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. KH_2PO_4 ein, so entstehen, wie gesagt, die gelben Verbindungen.

Bei dem Versuche:

$$K_2O,\ P_2O_5,\ 3\,MoO_3$$
$$(KH_2PO_4 + 1{}^1/_2 \text{ Mol. } MoO_3)$$

entsteht zwar noch neben dem gelben phosphormolybdänsauren Kali ein weisses Pulver von der Zusammensetzung:

$$4\,K_2O,\ 3\,P_2O_5,\ 10\,MoO_3 \text{ mit } 25 \text{ oder } 30\,aq;$$

bei mehr Molybdänsäure entstehen jedoch nur noch die gelben Produkte, neben welchen natürlich freie Phosphormolybdänsäure gebildet werden muss; denn da das angewandte Material

$$K_2O;\ P_2O_5 = 1:1$$

enthält, die erhaltene gelbe Verbindung $3\,K_2O : P_2O_5$ enthält, muss selbstredend Phosphorsäure frei geworden sein, die beim Kochen mit Molybdänsäure in Phosphormolybdänsäure verwandelt wurde.

In der That konnte bei dem Versuch, wo 12 Mol. Molybdänsäure angewandt wurden, die freie Säure aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden.

Zu Ergebnissen etwas anderer Natur führten die Versuche, die mit dem entsprechenden Natronsalz NaH_2PO_4 unternommen wurden.

Wie in dem experimentellen Teil ersichtlich, löst sich Molybdänsäure in den Phosphaten des Natriums viel leichter als in denen des Kaliums. Es liegt dies daran, dass keine unlösliche Natronverbindung von der Zusammensetzung:

$$3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 24\,MoO_3$$

bekannt ist. Während sich also beim Eintragen in die Kaliumlösung das unlösliche Salz ausscheidet und erst durch Kochen mit der rückständigen Mutterlauge umgesetzt wird, tritt bei dem Natronsalz dieser Uebelstand nicht ein, sondern eine ganz glatte Lösung der Molybdänsäure.

Es lässt sich hier sehr gut constatieren, dass, sobald mehr als 5 Mol. Molybdänsäure auf $Na_2O : P_2O_5$, also auf $2\,NaH_2PO_4$ einwirken, die Lösung sich gelb färbt, also Verbindungen der Reihen:

$$P_2O_5 : 18\,MoO_3 \text{ oder } P_2O_5 : 24\,MoO_3$$

entstehen müssen. Trägt man mehr Molybdänsäure ein, so bildet sich hierbei wieder freie Phosphormolybdänsäure.

Weisse, schwer lösliche Zwischenprodukte, wie bei den entsprechenden Kaliverbindungen, lassen sich hierbei aus den Lösungen, die keine Neigung zur Krystallisation zeigen, nicht isolieren, wohl aber gelingt es, durch Umsetzung des zu einer glasigen Masse erstarrten, aus 2 Mol. NaH_2PO_4 und 2 Mol. MoO_3 erhaltenen Produktes, ein Ammoniumsalz:

$$3\,(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3,\ 7\,H_2O,$$

welches bereits bekannt ist, zu isolieren, was aber noch nicht zu der Annahme berechtigt, dass vorher die entsprechende Natronverbindung vorlag.

Als NaH_2PO_4 mit Molybdänsäure vollständig abgesättigt wurde, bildeten sich beim Umsetzen der Lösung mit Chlorkalium neben freier Säure Salze der Reihe:

$$3\,Na_2O,\ P_2O_5',\ 18\,MoO_3.$$

Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dass die in der Einleitung als erstrebenswert erwähnte Herstellung von Verbindungen, die der Reihe:

$$R_2O,\ As_2O_5,\ 6\,MoO_3$$

entsprechen, bei der Phosphorsäure nicht möglich ist. Dagegen entstehen weisse, amorphe bez. mikrokrystallinische Verbindungen mit relativ einfacherem Gehalt an $P_2O_5 : MoO_3$, die bisher nicht bekannt waren.

Durch Absättigung der Monophosphate mit Molybdänsäure werden hier ebenfalls nicht Verbindungen erhalten, die der Reihe:

$$R_2O,\ P_2O_5,\ 18\,As_2O_5$$

entsprechen, wogegen solche der Reihe:

$$3\,R_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3$$

neben freier Phosphormolybdänsäure entstehen, ein Unterschied gegen die Arsensäure, der gleichfalls charakteristisch ist.

Die Einwirkung der Molybdänsäure auf das Salz K_2HPO_4 und Na_2HPO_4 verläuft in folgender Weise:

Bei der Einwirkung bis zu incl. 4 Mol. Molybdänsäure geht eine glatte Lösung der Säure vor sich, und es entstehen, wenn 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. K_2HPO_4

$$(2\,K_2O : P_2O_5 : 2\,MoO_3)$$

einwirken, neben unzersetztem Kaliumphosphat zwei Körper, die das Verhältnis zeigen:

$$5\,K_2O,\ 2\,P_2O_5,\ 10\,MoO_3,\ \text{und}$$
$$3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3.$$

Diese Körper sind, wie in der Einleitung auseinandergesetzt, längst bekannt, aber sie sind grade auf dem entgegengesetzten Wege, beispielsweise durch Einwirkung freier Base auf das gelbe Kaliumsalz:

$$3\,K_2O,\ P_2O_5,\ 4\,MoO_3,$$

erhalten worden, und ihnen schliessen sich zwei bisher unbekannte Verbindungen an, die bei der Einwirkung von 4 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. K_2HPO_4 entstehen:

$$2\,K_2O,\ P_2O_5,\ 4\,MoO_3,$$
$$2\,K_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3.$$

Auch beim Natronsalz verläuft die Reaktion ganz analog. Die hier entstehenden Verbindungen sind jedoch weit leichter löslich als die entsprechenden Kaliumverbindungen. Es konnte zwar bei der

Einwirkung von 2 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. Na_2HPO_4 die Verbindung:

$$3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3,$$

die bisher überhaupt noch nicht bekannt war, isoliert werden, aber bei dem Versuch:

$$(2\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 4\,MoO_3),$$

gelang es nur durch Umsetzung mit Chlorkalium, einen der neuen Verbindung:

$$2\,K_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3$$

entsprechenden Körper:

$$K_2O,\ Na_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3$$

zu isolieren.

Die Absättigung des Salzes Na_2HPO_4 mit Molybdänsäure bei der entsprechenden Kaliverbindung ist wegen der Schwerlöslichkeit der letzteren nicht möglich, führt jedoch zur Isolierung der bisher gleichfalls auf ganz anderem Wege erhaltenen Verbindungen:

$$3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3$$
$$5\,Na_2O,\ 2\,P_2O_5,\ 48\,MoO_3,$$

während auch hier wieder die freie Säure gebildet wird.

Bei der Einwirkung der Molybdänsäure auf K_3PO_4 ergab sich gleichfalls bei mehr als 5 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. Phosphorsäure das gelbe Kaliumsalz, während bei dem entsprechenden Natronsalz bei Einwirkung von 2 Mol. Molybdänsäure und 4 Mol. Molybdänsäure das saure Salz

$$Na_2HPO_4$$

gebildet wird, im letzteren Falle jedoch ausserdem der Körper:

$$3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 5\,MoO_3$$

isoliert werden konnte.

Die vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1891 im II. chemischen Institut der Universität, von Oktober 1891 ab im wissenschaftlichen Laboratorium, Berlin N., ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. C. Friedheim, für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir zu Teil gewordene liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Isomorphie ist kein sicheres Mittel zur Atomgewichtsbestimmung.

II.

Der älteren Anschauung über den Verlauf des Bleikammer-Prozesses ist vor der neu aufgestellten Theorie Raschig's der Vorzug zu geben.

III.

Die Prout'sche Hypothese ist unbegründet.

Vita.

Ego Godofredus Wirtz in urbe ad Rhenum fluvium sita, Muelheim, pridie Non. Dec. MDCCCLXV natus sum parentibus, quos mortuos maxime lugeo, patre Guilelmo, matre Iulia e gente Strassen. Fidei addictus sum evangelicae. Inde ab anno MDCCCLXXVII ad MDCCCLXXXVI litteris imbutus testimonio maturitatis accepto primum Monachii, deinde Berolini in rerum mechanicarum studia omnem operam contuli per semestria quattuor.

Variis rebus, quas hic explicare non est in animo, coactus illa studia deserui et me civibus Fridericae-Guilelmae universitatis adscribere constitui. Ibi per semestria septem rebus naturalibus et maxime chemicis operam dedi.

Docuerunt me viri doctissimi praeclarissimi spectatissimi:

Monacenses:

Grove, Harz, v. Miller, Sohnke, Ultsch, Voit.

Berolinenses:

Dilthey, Du Bois-Reymond, Consentius, Fock, Friedheim, Gabriel, Grummach, Hertzer, Hörmann, Kerl, Kossak, Kundt, Paalzow, Pernet, Rammelsberg, Rüdorff, Sell, Tiemann, Will.

Quibus viris omnibus optime de me meritis gratias ago quam maximas, imprimis autem C. Friedheim, cuius memoria, quia me benevolentia et consilio pervalde sibi devinxit, nulla umquam obruetur oblivione.